

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS DE  
BANDA ESTRECHA EN EL  
ULTRAVIOLETA EXTREMO BASADOS  
EN LA CARACTERIZACIÓN DE  
NUEVOS MATERIALES**

**MANUELA VIDAL DASILVA**

MADRID, 2010







**INSTITUTO DE ÓPTICA**  
Grupo de Óptica de Láminas Delgadas



**RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS DE  
BANDA ESTRECHA EN EL  
ULTRAVIOLETA EXTREMO BASADOS  
EN LA CARACTERIZACIÓN DE  
NUEVOS MATERIALES**

Memoria presentada en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad Autónoma de Madrid, por

**Manuela Vidal Dasilva**

para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

**Director: Dr. Juan I. Larruquert Goicoechea**

**Codirectores: Dr. Jose Antonio Méndez Morales y  
Dra. Mónica Fernández Perea**

**Tutor: Dr. Luis Galán Estella**

MADRID, 2010



A mis padres  
A Iván





## Resumen

El desarrollo de recubrimientos ópticos en los intervalos espectrales conocidos como ultravioleta lejano (FUV) y ultravioleta extremo (EUV) ha estado limitado por la alta absorción de los materiales y la ausencia de fuentes de radiación intensas que emitan en este intervalo. Sin embargo, el continuo desarrollo de las aplicaciones tecnológicas de estos recubrimientos, ha aumentado el interés de la comunidad científica por el desarrollo de sistemas ópticos más eficientes en el FUV/EUV. Algunos de los campos de aplicación de los recubrimientos en el FUV/EUV son la instrumentación para astronomía y para física solar, la litografía en el EUV, el diagnóstico de plasmas y las instalaciones sincrotrón, entre otros.

Para el diseño de recubrimientos ópticos adecuados es necesario un buen conocimiento de las constantes ópticas de los materiales en lámina delgada. En el FUV/EUV hay muchos materiales que aún no han sido caracterizados, y otros en los que las condiciones de caracterización no eran las adecuadas. Por tanto, uno de los objetivos de esta tesis doctoral es la búsqueda y caracterización óptica de materiales con baja absorción en intervalos del EUV, con el fin de disponer de materiales candidatos para recubrimientos ópticos en el FUV/EUV. Los materiales caracterizados fueron el Pr, el Eu, el Tm y el Mg. Por otra parte, hemos medido la reflectancia de láminas de B preparadas por evaporación, que ha resultado ser comparable con la de otros materiales que se utilizan habitualmente, tales como SiC y B<sub>4</sub>C, y que se depositan por pulverización.

El otro objetivo de esta tesis doctoral es el diseño, preparación y caracterización de unos nuevos filtros de reflectancia de banda estrecha basados en lantánidos centrados en el EUV, donde no existían previamente este tipo de recubrimientos. Las constantes ópticas de los materiales utilizados proceden tanto de trabajos de caracterización previos del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas como de trabajos realizados dentro de esta tesis.



## Agradecimientos

Durante esta aventura, que comenzó hace cuatro años y que ahora llega a su fin, han sido muchas las personas que han hecho posible que lo que era sólo un proyecto se convirtiese en una realidad.

La elaboración de este trabajo no hubiese sido posible sin el apoyo y la dedicación de mi director de tesis, el Dr. Juan Ignacio Larruquert Goicoechea, y de mis codirectores, el Dr. José Antonio Méndez Morales y la Dra. Mónica Fernández Perea. A Juan le agradezco todos los conocimientos que me ha transmitido y su buena disposición durante todo este tiempo. A José Antonio le agradezco el tiempo que me ha dedicado en el manejo del equipo experimental y en el conocimiento de las diferentes técnicas experimentales utilizadas. A Mónica le doy las gracias por ser un apoyo fundamental en mis primeros pasos en este mundillo y por compartir conmigo toda su experiencia, además de que es estupendo haber encontrado una amiga dentro del ámbito laboral.

Otro de los apoyos más importantes viene de la mano del Dr. José Antonio Aznárez Candao, del que he aprendido lo que es el trabajo bien hecho y lo que significa disfrutar con lo que haces, además de haber podido compartir la experiencia de trabajar con él en el sincrotrón ELETTRA.

A José María Sánchez Orejuela le agradezco su buena disposición cada vez que he necesitado su ayuda en el laboratorio. A mis compañeros del grupo, Sergio García, Luis Rodríguez y Antonio Pérez, por haber podido compartir esta experiencia con ellos. En especial, agradecerle a Sergio su ayuda en la última parte de esta tesis. A mis compañero de despacho, Felix y Alberto Rodríguez, Ayalid Villamarín y Xabier Angulo, porque siempre es bueno tener con quien compartir charlas y experiencias. Y a Ángel González, porque estos años sin los debates a la hora del café, en los que siempre “hay consenso”, sin duda no hubiesen sido lo mismo.

Cuando empecé la tesis, el grupo pertenecía al Instituto de Física Aplicada, para posteriormente pasar a formar parte del Instituto de Óptica. Por eso agradezco a los directores de los dos centros, El Dr. Javier Gutiérrez Monreal y la Dr. Susana Marcos Celestino, que hayan puesto a mi disposición los medios necesarios para poder realizar

este trabajo. También le doy las gracias a mi tutor en la Universidad Autónoma de Madrid, el Dr. Luis Galán Estella.

Parte del trabajo realizado en el sincrotrón ELETTRA es fruto de una colaboración de nuestro grupo con otros grupos de investigación. Al los doctores Marco Malvezzi, Luca Poletto, Fabio Frassetto, Denis Garoli, Daniele Bajoni, Angelo Giglia, Nicola Mahne y Stefano Nannarone mi más sincero agradecimiento. También quiero agradecer al Dr. Eric Gullikson que me acogiese en su grupo en el Lawrence Berkeley National Laboratory, y al Dr. Andrew Aquila todo su esfuerzo por facilitarme las cosas durante esos dos meses.

Además, he tenido la suerte de encontrar dentro del centro a unos buenos amigos con los que compartir todos estos años: El Dr. Yago Gómez-Ullate, el Dr. Alberto Octavio, El Dr. Carlos Sierra, el Dr. Pablo Resa y el futuro Dr. Jaime Rodríguez. Carlos, nuestra aventura ya había empezado antes y la tesis nos volvió a unir. Gracias por todos los buenos momentos y por ser el máximo responsable de que me haya integrado en el “grupo de los acústicos”. Yago, ¡cómo echo de menos nuestros desayunos! Alberto, allá donde vayas no dejes nunca de alegrarle el día a la gente. Jaime, mucho ánimo con tu tesis, y aunque lo niegues se que me vas a echar mucho de menos. Y Pablo, aunque eres la última incorporación, ha sido un placer conocerte. A todos, gracias por lo buenos momentos compartidos tanto dentro como fuera del centro, y por supuesto espero que haya muchos más.

En general, gracias a todos los que han contribuido a que mi estancia en el instituto fuese agradable.

Desde luego, esta etapa no hubiese sido igual sin mi “gran familia de gallegos madrileños”: Silvia, Miguel, Bea, Gabi, Carlos S., Dani, María, Paula, Fran, Fer, Ales, Miriam, Roi, Elena, Javi, Gloria, Carlos R., Sara, Martín y Pablo. Gracias por haberme hecho sentir como en casa todos estos años y por vuestro apoyo tanto en los buenos como en los malos momentos. Espero que aún nos queden muchas cosas más por compartir. Se merecen una mención especial las fundadoras del “Club de las cañas”. Silvia y Bea, gracias por todos esos miércoles, sin duda uno de los mejores momentos de la semana.

A Alba, Carla, Cathy, Cris y Myriam. Por todo lo que hemos vivido juntas, y aunque ahora os tenga un poco más lejos sé que siempre podré contar con vosotras.

A mi familia, por todo su cariño y apoyo. A mi abuela Nun, mi segunda madre, por todo lo que me ha dado en la vida. Y a mi abuela Chelo y a mi tía Tere, que allá

donde estén estoy segura de que estarán muy orgullosas de mí en este momento. A mi padre, por su confianza y apoyo, algo muy importante para poder realizar este trabajo. A Iván, por compartir esta aventura conmigo, tanto en los buenos como en los malos momentos.

Y por último, mi agradecimiento para la mayor responsable de que hoy esté escribiendo estas líneas, mi referente y mi ejemplo a seguir: mi madre.



## Lista de símbolos

$\lambda$	Longitud de onda	m
$T$	Transmitancia	
$\mathcal{R}$	Reflectancia	
$\mathcal{N}$	Índice de refracción complejo	
$n$	Parte real del índice de refracción	
$k$	Parte imaginaria del índice de refracción o coeficiente de extinción	
$\mathbf{k}$	Vector de onda	$\text{m}^{-1}$
$c$	Velocidad de la luz en el vacío	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$r$	Coeficiente de Fresnel de la reflexión	
$t$	Coeficiente de Fresnel de la transmisión	
$d$	Espesor	m
$\mathbf{E}$	Campo eléctrico	$\text{N}\cdot\text{C}^{-1}$
$\mathbf{D}$	Campo de desplazamiento eléctrico	$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$
$\mathbf{H}$	Campo magnético	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
$\mathbf{B}$	Inducción magnética	T
$\tilde{\mu}$	Permeabilidad magnética relativa compleja	
$\tilde{\epsilon}$	Constante dieléctrica compleja	
$\epsilon_1$	Parte real de la constantes dieléctrica	
$\epsilon_2$	Parte imaginaria de la constantes dieléctrica	
$\epsilon_0$	Permitividad eléctrica del vacío	
$\mathbf{S}$	Vector de Poynting	
$I$	Irradiancia	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
$p$	Grado de polarización	
$Z$	Número atómico	
$Z^*$	Número atómico reducido	
$e$	Carga del electrón	C
$m$	Masa del electrón	kg
$n_{eff}$	Número efectivo de electrones por átomo	
$N_{at}$	Número de átomos por unidad de volumen	$\text{m}^{-3}$
$h$	Constante de Planck	$\text{J}\cdot\text{s}$
$\omega_p$	Frecuencia de plasma	$\text{s}^{-1}$
$\tau$	Tiempo de relajación	s
$\rho$	Densidad	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$





# Índice general

<b>Capítulo 1: Introducción</b>	1
1.1. Recubrimientos ópticos para el FUV/EUV	1
1.1.1. ¿Por qué son necesarios los recubrimientos ópticos?	1
1.1.2. El intervalo espectral FUV/EUV	2
1.1.3. Estado del arte de los recubrimientos ópticos en el FUV/EUV...	3
1.1.4. Aplicaciones	6
1.2. Objetivos de este trabajo	8
1.2.1. Determinación de las constantes ópticas de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV	8
1.2.2. Diseño, preparación y caracterización de filtros de banda estrecha para el EUV	9
1.3. Estructura de la memoria	9
Referencias	11
<b>Capítulo 2: Equipos y técnicas experimentales</b>	13
2.1. Equipos experimentales	14
2.1.1. Equipo experimental del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas	14
2.1.2. Línea BEAR del sincrotrón ELETTRA	23
2.1.3. Línea 6.3.2 del sincrotrón ALS	25
2.2. Técnicas experimentales	26
2.2.1. Técnicas de deposición de láminas delgadas	26
2.2.2. Caracterización óptica: medidas de transmitancia	30
2.2.3. Fabricación de sustratos en lámina delgada	30
2.2.4. Determinación de los espesores	31
2.2.5. Determinación de la densidad	35
Referencias	36
<b>Capítulo 3: Reflectancia y transmitancia de una multicapa. Determinación de las constantes ópticas a partir de medidas de transmitancia</b>	37
3.1. Reflectancia y transmitancia	37
3.1.1. Ondas en la superficie de separación entre dos medios	38
3.1.2. Fórmulas de Fresnel	39
3.1.3. Coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de una lámina delgada	41
3.1.4. Reflectancia y transmitancia de una multicapa	43
3.1.5. Reflectancia y transmitancia de una multicapa	44
3.2. Determinación de las constantes ópticas a partir de medidas de transmitancia	47
3.2.1. Determinación del coeficiente de extinción $k$	47
3.2.2. Determinación del índice de refracción $n$	50
3.2.3. Extensión de los datos experimentales del coeficiente de extinción	51
Referencias	54

<b>Capítulo 4: Constantes Ópticas de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV.....</b>	<b>55</b>
4.1. Materiales con aplicaciones en el FUV/EUV.....	55
4.2. Praseodimio.....	57
4.2.1. Introducción.....	57
4.2.2. Preparación de las muestras.....	58
4.2.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$ .....	59
4.2.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig.....	63
4.3. Europio.....	67
4.3.1. Introducción.....	67
4.3.2. Preparación de las muestras.....	68
4.3.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$ .....	70
4.3.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig.....	73
4.4. Tulio.....	78
4.4.1. Introducción.....	78
4.4.2. Preparación de las muestras.....	79
4.4.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$ .....	79
4.4.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig.....	83
4.5. Magnesio.....	87
4.5.1. Introducción.....	87
4.5.2. Preparación de las muestras.....	88
4.5.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$ .....	88
4.5.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig.....	91
4.6. Boro.....	94
4.6.1. Introducción.....	94
4.6.2. Preparación de las muestras.....	95
4.6.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$ .....	96
4.6.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig.....	97
Epígrafe.....	101
Referencias.....	102
<b>Capítulo 5: Filtros de banda estrecha para el EUV.....</b>	<b>107</b>
5.1. Estado del arte.....	107
5.2. Multicapas basadas en Al, Yb y SiO.....	109
5.2.1. Diseño de las multicapas.....	109
5.2.2. Preparación de las multicapas.....	114
5.2.3. Caracterización de las multicapas.....	115
5.3. Multicapas basadas en Eu, Al y SiO.....	122
5.3.1. Diseño de las multicapas.....	122
5.3.2. Preparación de las multicapas.....	123
5.3.3. Caracterización de las multicapas.....	124
Referencias.....	128
<b>Capítulo 6: Conclusiones y líneas de investigación futuras.....</b>	<b>131</b>
6.1. Caracterización óptica de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV..	131
6.1.1. Praseodimio, Europio y Tulio.....	131
6.1.2. Magnesio.....	132
6.1.3. Boro.....	133
6.2. Filtros de banda estrecha para el EUV.....	133
6.2.1. Filtros basados en Yb, Al y SiO.....	134

6.2.2. Filtros basados en Eu, Al y SiO.....	134
6.3. Futuras líneas de investigación.....	135
Referencias.....	137



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Recubrimientos ópticos para el FUV/EUV

#### 1.1.1. ¿Por qué son necesarios los recubrimientos ópticos?

Un recubrimiento óptico consiste en una o varias láminas delgadas de un material que se depositan sobre un elemento óptico con el fin de optimizar sus propiedades ópticas (reflectancia y la transmitancia). Su funcionamiento se basa en la superposición coherente de los múltiples haces provenientes de las distintas intercaras. La respuesta de un recubrimiento óptico depende de la naturaleza, el número, el espesor y el orden de las láminas que lo componen.

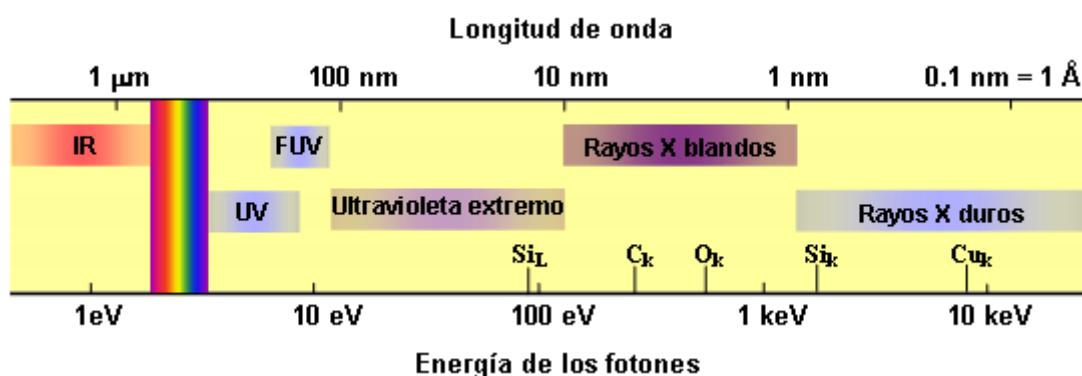
Las primeras referencias bibliográficas acerca de los recubrimientos ópticos datan del siglo XIX. En 1817, Joseph von Fraunhofer<sup>1</sup> fabricó el que seguramente fue el primer recubrimiento antirreflejante, aunque no continuó con esa línea de trabajo. En 1886, Lord Rayleigh<sup>2</sup> sugirió que al pulir la superficie de un vidrio su reflectancia mejora debido a que en la superficie del mismo se forma una lámina delgada con un índice de refracción diferente. Ya en el siglo XX, en la década de los 30, el campo de los recubrimientos ópticos crece con rapidez. Este periodo se considera como el principio de la óptica de láminas delgadas moderna.

En estas últimas décadas se ha producido un gran avance en la tecnología de láminas delgadas para óptica, impulsado por el continuo desarrollo de sus aplicaciones tecnológicas, por ejemplo las relacionadas con los dispositivos láser. Algunas de las aplicaciones más importantes de estos dispositivos son los recubrimientos antirreflejantes, los espejos, los filtros de transmisión, los divisores de haz y los polarizadores. El creciente interés en campos como las telecomunicaciones ópticas, la

óptica integrada y las aplicaciones espaciales supone un nuevo reto para el desarrollo de estos recubrimientos. Sin embargo, la mayor parte de estos desarrollos han tenido lugar en las regiones espectrales del visible e infrarrojo (*InfraRed*, IR), mientras que en otras regiones espectrales, como el ultravioleta lejano (*Far UltraViolet*, FUV), ultravioleta extremo (*Extreme UltraViolet*, EUV) y rayos X blandos (*Soft X-Rays*, SXR), el desarrollo ha sido mucho menor.

### 1.1.2. El intervalo espectral FUV/EUV

En la figura 1.1 se representa la parte del espectro electromagnético entre el IR y los rayos X duros (*Hard X-Rays*, HXR). No existe una definición universal de los límites de estos intervalos, lo que hace que puedan variar según los autores. En este trabajo consideraremos que el SXR, EUV y FUV son las regiones del espectro electromagnético comprendidas entre  $\sim 1$ -10 nm, 10-105 nm y 105-200 nm, respectivamente.



**Figura 1.1.** Representación de la parte del espectro electromagnético comprendida entre el infrarrojo y los rayos X duros.

Hasta la década de los 80, el desarrollo de dispositivos ópticos en el FUV/EUV era considerablemente menor que en otros intervalos espectrales debido a la gran absorción de los materiales en el FUV/EUV, que limita la eficiencia de los recubrimientos, y a la ausencia de fuentes de radiación intensas que emitan en longitudes de onda cortas. La disponibilidad de instalaciones sincrotrón y los avances en otras fuentes de radiación intensas como los láseres de electrones libres, las fuentes de plasma inducidas por láser o las fuentes de generación de armónicos de orden elevado, han hecho que surja la necesidad de conocer las propiedades ópticas de los materiales en

el FUV/EUV y que aumente el interés por el desarrollo de sistemas ópticos adecuados para estos intervalos.

En el FUV/EUV los materiales son, en todo o en la mayor parte, absorbentes. Por ello, las propiedades ópticas de un material en cada longitud de onda vienen dadas por su índice de refracción complejo  $\mathcal{N} = n + ik$ . La parte real  $n$  está relacionada con los cambios que experimentan la dirección de propagación y la velocidad de fase de la radiación al incidir en la superficie de separación entre dos medios, mientras que la parte imaginaria  $k$ , o coeficiente de extinción, describe la absorción de los materiales. A medida que nos acercamos a longitudes de onda cortas, la parte real del índice de refracción se aproxima a la unidad. La proximidad de  $n$  a la unidad junto con la alta absorción de los materiales en FUV/EUV, hacen que en general sea imposible el uso de las lentes convencionales por refracción que se utilizan en otros intervalos. La alta absorción de los materiales en el FUV/EUV también limita el desarrollo de dispositivos que trabajan por transmisión en este intervalo. Por debajo de 105 nm no existen materiales transparentes y no es posible utilizar sustratos convencionales, por lo tanto no hay lentes ni elementos ópticos con sustrato masivo por transmisión.

Los avances en el desarrollo de espejos, que trabajen tanto en incidencia normal como en incidencia rasante, suponen una alternativa al uso de ópticas por refracción y transmisión, aunque presentan algunos problemas. En incidencia rasante se pueden obtener reflectancias altas, incluso cuando la reflectancia en incidencia normal es pequeña, pero los elementos ópticos con recubrimientos en incidencia rasante introducen más aberraciones que los que trabajan en incidencia normal. Además, a medida que el ángulo de incidencia se aleja de la normal, la sección eficaz del espejo disminuye, por lo que es necesario utilizar espejos de grandes dimensiones, lo que se traduce en un coste de fabricación elevado y en instrumentos ópticos más grandes. Los espejos que trabajan en incidencia normal son de menor tamaño e introducen menos aberraciones, pero presentan el problema de que para la mayoría de materiales la reflectancia en el EUV es pequeña.

### 1.1.3. Estado del arte de los recubrimientos ópticos en el FUV/EUV

Los primeros estudios realizados con multicapas en el EUV/SXR se remontan a los años 30<sup>3</sup>, poco después del descubrimiento del fenómeno de difracción de rayos X. La primera multicapa se atribuye a Dumond y Youtz<sup>4</sup>, quienes prepararon y

caracterizaron multicapas Cu/Au. En 1972, Spiller<sup>5,6</sup> demostró teóricamente que utilizando multicapas en incidencia normal se podía obtener una reflectancia alta debida a las interferencias constructivas entre las múltiples reflexiones que se producen en las distintas intercaras, y propuso la idea de utilizar multicapas como dispositivos reflectores para el intervalo EUV/SXR. Haelbich y Kunz<sup>7</sup> fueron los primeros en poner en práctica la idea de Spiller con las multicapas C/Au y C/Cu, y obtuvieron reflectancias del 2.7% y 1.2%, respectivamente, en el intervalo espectral 8-30 nm.

Los trabajos previos al desarrollo de recubrimientos multicapa para el FUV/EUV se centraban en la búsqueda de recubrimientos basados en la alta reflectancia de un material. A principios del siglo XX se realizaron las primeras investigaciones sobre la reflectancia de materiales en el FUV<sup>8,9,10</sup>. En 1939, Sabine<sup>11</sup> realizó un estudio bastante completo sobre la reflectancia de materiales depositados por evaporación térmica desde 45 nm hasta el visible, lo que supuso un avance importante en este campo. Sin embargo, las medidas se realizaron sobre muestras que previamente habían sido expuestas a la atmósfera. Banning<sup>12</sup> fue la primera en medir la reflectancia *in situ* (es decir, sin exponer a la atmósfera las muestras entre la preparación y las medidas) de láminas de Al, Be, Cu y Ag depositadas por evaporación en el EUV.

El aluminio sin oxidar presenta una alta reflectancia en incidencia normal en el FUV/EUV por encima de su longitud de onda de plasma, situada en 83 nm, pero tiene el inconveniente de que se oxida rápidamente al entrar en contacto con la atmosfera, e incluso en alto vacío. A finales de los años 50, Hass *et al.*<sup>13,14</sup> demostraron los efectos que tienen los parámetros utilizados en la preparación de láminas de aluminio sobre la reflectancia obtenida y su decrecimiento a lo largo del tiempo. En un estudio posterior, Hass y Tousey<sup>15</sup> concluyeron que el decrecimiento de la reflectancia del Al en el EUV era debido a la oxidación, y descubrieron que podían preservar la alta reflectancia del Al sin oxidar protegiéndolo con una lámina de 25 nm de MgF<sub>2</sub>. Esta es la primera aplicación de multicapas como recubrimientos con alta reflectancia en el EUV. Los espejos obtenidos presentaban una reflectancia del 80% en longitudes de onda por encima de la longitud de onda de corte del MgF<sub>2</sub>, situada en 115 nm. En la literatura se pueden encontrar otros estudios sobre este tipo de recubrimientos realizados durante la década de los 60<sup>16,17</sup>. También se pueden encontrar otros trabajos en los que se proponen proteger el Al con láminas de LiF<sup>18,19</sup>, que tiene una longitud de onda de corte menor que la del MgF<sub>2</sub> (105 nm). Pero el LiF es un material higroscópico y sus propiedades no son estables en presencia de vapor de agua, por lo que los



recubrimientos de Al protegidos con LiF se han utilizado con mucha menos frecuencia que los protegidos con MgF<sub>2</sub>.

Hasta este momento, los recubrimientos se preparaban mediante la técnica de evaporación térmica. En 1978, Barbee y Keith<sup>20,21</sup> introdujeron la técnica de pulverización catódica, comúnmente conocida por su término anglosajón *sputtering*, en la fabricación de multicapas. Esto permitió la deposición de nuevos materiales, y la obtención de láminas delgadas más densas y con mejor adherencia que con otras técnicas. Para longitudes de onda por debajo de la longitud de onda de corte del LiF (~105 nm), Choyke *et al.*<sup>22</sup> propusieron el SiC depositado por CVD (*Chemical Vapour Deposition*) como un nuevo material para estos espejos, dada su alta reflectancia en el intervalo espectral entre ~50 y 105 nm. Posteriormente se encontró que los recubrimientos de SiC y B<sub>4</sub>C depositados por *sputtering* con haz de iones (*Ion Beam Sputtering*, IBS)<sup>23,24</sup> tenían una reflectancia aceptable en EUV y eran más sencillos de preparar que los recubrimientos de SiC depositados por CVD, convirtiéndose en unos de los materiales más utilizados para obtener una reflectancia moderadamente alta en el EUV/FUV.

Actualmente se han obtenido avances considerables en recubrimientos multicapa para muchos subintervalos dentro del EUV/FUV aprovechando la baja absorción de algunos materiales en longitudes de onda inmediatamente más largas que sus bordes de absorción. Así por ejemplo, Skulina *et al.*<sup>25</sup> prepararon multicapas Mo/Be y obtuvieron una reflectancia en incidencia normal de ~70% en 11.3 nm. El Si presenta una absorción muy baja en longitudes de onda mayores que 12.3 nm (borde L de absorción del Si), lo que lo convierte en un material adecuado para láminas espaciadoras. En la literatura se pueden encontrar numerosos trabajos sobre recubrimientos ópticos basados en Mo y Si para el intervalo entre 12.4 y 17 nm. La transparencia del Si, junto con el contraste que le proporciona el Mo, han dado como resultado las multicapas más eficientes conocidas hasta la fecha en el EUV/SXR. Para longitudes de onda mayores que 17 nm (borde de absorción L del Al), el Al es menos absorbente que el Si. Sin embargo, los problemas de estabilidad entre el Al y otros metales han restringido su uso de forma que hasta ahora sólo se han fabricado unas pocas multicapas que contengan Al<sup>26,27</sup>. El Mg presenta una zona de baja absorción en longitudes de onda por encima del borde de absorción L, situado en 25 nm. Por ello, en la literatura se pueden encontrar diferentes trabajos sobre multicapas Mg/SiC para el intervalo 25-50 nm<sup>28,29,30</sup>, con reflectancias en incidencia normal del ~40% al 50%. Aquila *et al.*<sup>30</sup> demostraron que al añadir una lámina de Sc en

las multicapas Mg/SiC la reflectancia aumentaba notablemente. Así, por ejemplo, en 37 nm la reflectancia de la multicapa Mg/Sc/SiC era del 48%, mientras que la reflectancia de la multicapa Mg/SiC era del 42%. Finalmente, Uspenskii *et al.*<sup>31,32</sup> prepararon multicapas Sc/Si y obtuvieron reflectancias de entre el 30% y el 54% en el intervalo 35-50 nm. Como parte de esta tesis doctoral, en el Grupo de Óptica de Láminas Delgadas (GOLD) del CSIC hemos desarrollado unas nuevas multicapas con alta reflectancia en el EUV basadas en la zona de baja absorción que presentan los lantánidos en este intervalo espectral, que serán descritas en detalle en el capítulo 5.

Además de los recubrimientos multicapa que trabajen por reflexión, también se pueden encontrar propuestas de recubrimientos multicapa que trabajen por transmisión para el FUV. El principal desarrollo de este tipo de recubrimientos se produjo en los años 50 y 60. En 1962, Schroeder<sup>33</sup> introdujo los filtros interferenciales de tipo Fabry-Perot, lo que supuso un avance importante en este campo. En la literatura podemos encontrar diferentes diseños de este tipo de dispositivos<sup>34,35,36,37,38,39,40,41,42</sup>. También podemos encontrar filtros combinados de transmisión y reflexión<sup>43</sup>. Para el EUV las propuestas de filtros de transmisión son notablemente menores. Dado que no existen materiales transparentes en longitudes de onda menores que 105 nm, las propuestas se limitan al uso de láminas delgadas autosoportadas. Codling *et al.*<sup>44</sup> prepararon filtros de Sn centrados en torno a 60 nm y Hunter *et al.*<sup>45</sup> depositaron filtros de In centrados en torno a 80 nm. Chakrabarti *et al.*<sup>46</sup> propusieron las multicapas Sn/C e In/Sn centradas en torno a 60 y 80 nm, respectivamente.

El desarrollo de filtros de reflexión para el EUV es uno de los objetivos de esta tesis doctoral y, por ello, en el capítulo 5 se hará un repaso bibliográfico más exhaustivo. El hecho de que no existan materiales transparentes en el FUV/EUV hace que, además de los espejos y filtros, haya muy pocas propuestas de otros recubrimientos ópticos para este intervalo espectral.

#### 1.1.4. Aplicaciones

Entre los diferentes campos en los que tienen aplicación los recubrimientos ópticos está la instrumentación para astronomía y para física solar. Mucha información de gran importancia para astrofísicos y físicos solares se encuentra en la región FUV/EUV. Las primeras observaciones astronómicas realizadas en el FUV/EUV estaban limitadas por el uso de ópticas que trabajan en incidencia rasante. La

introducción de recubrimientos ópticos que trabajan en incidencia normal ha producido una gran mejora de la eficiencia. Por ejemplo, el uso de espejos en incidencia normal en los telescopios para imagen solar ha producido una mejora de la resolución de aproximadamente un orden de magnitud respecto de las ópticas con espejos en incidencia rasante<sup>47,48</sup>. En muchos casos, la radiación FUV/EUV observable desde el exterior de la Tierra es poco intensa, lo cual, junto a la relativa baja eficiencia de los instrumentos ópticos en el FUV/EUV comparada con regiones como el visible, convierte la optimización de los recubrimientos ópticos en una cuestión crítica.

Otro campo que necesita de recubrimientos eficientes es la futura litografía EUV. En las cuatro últimas décadas se ha conseguido que la velocidad de los ordenadores se duplique cada dos años, gracias a la constante reducción del tamaño de los circuitos integrados. El tamaño mínimo que se puede conseguir está limitado por la longitud de onda de iluminación de los sistemas de proyección litográfica. Actualmente se usan las líneas del Hg en 248 nm, del KrF en 248 nm y del ArF en 193 nm, con las que se pueden obtener tamaños de circuitos por debajo de 130 nm. Pero la creciente demanda de procesadores más rápidos y pequeños implica poder seguir disminuyendo el tamaño de los circuitos, siendo el próximo reto el desarrollo de la tecnología para grabar detalles de 30 nm. Dada la dificultad de continuar disminuyendo la longitud de onda de la proyección litográfica con ópticas refractoras, debido a la creciente absorción de los materiales, se planeó que la continuación en la dirección de miniaturización de los circuitos integrados dé un gran salto espectral en las técnicas de proyección, pasando al uso de la longitud de onda de 13.5 nm. En esta longitud de onda no es factible el uso de ópticas por refracción y hay que recurrir a la reflexión, para lo cual se han desarrollado recubrimientos eficientes basados en multicapas Mo/Si<sup>49</sup>. Sin embargo, muchos de los retos que plantea esta nueva tecnología aún están lejos de alcanzarse.

Otro campo de aplicación en el que se necesitan recubrimientos para el FUV/EUV eficientes es el diagnóstico de plasmas. Los plasmas emiten radiación, en particular en la región del FUV/EUV, y del análisis de esa radiación se puede obtener información sobre ese plasma. Así por ejemplo, en el intervalo espectral EUV, el uso de multicapas permiten caracterizar la emisión de las fuentes láser de rayos X<sup>50</sup>. También es posible la caracterización de plasmas mediante experimentos que involucran interferometría en el EUV<sup>51,52,53</sup>, que a su vez involucran recubrimientos ópticos.

La generación de pulsos ultra-cortos de attosegundos es otro de los campos que implica una serie de retos tecnológicos, en particular en el campo de los recubrimientos.

Uno de ellos es el transporte de los pulsos, para lo que es necesario el desarrollo de espejos de banda ancha en el intervalo EUV<sup>54</sup>.

Para finalizar con otro ejemplo, los recubrimientos ópticos también se utilizan en experimentos con láseres de electrones libres de rayos X. El alto flujo de fotones que se emplea en estos experimentos, hace que la búsqueda de recubrimientos para proteger los elementos ópticos sea un nuevo reto.

Pero continuamente están apareciendo nuevos campos que involucran radiación FUV/EUV, como por ejemplo las fuentes de armónicos de orden elevado, radiación sincrotrón, colisión de partículas o espectroscopía.

## **1.2. Objetivos de este trabajo**

Los principales objetivos de esta tesis son dos: la determinación de constantes ópticas de materiales y el diseño, preparación y caracterización de filtros de banda estrecha.

### **1.2.1. Determinación de las constantes ópticas de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV**

Para la preparación y caracterización de recubrimientos ópticos es necesario tener un buen conocimiento de las constantes ópticas de los materiales que los constituyen. Hasta ahora, existen muchos materiales en la naturaleza que aún no han sido caracterizados en el FUV/EUV. De los materiales ya caracterizados, hay pocos que posean propiedades ópticas satisfactorias para el desarrollo de recubrimientos eficientes en esta región espectral. Además, debido a que las propiedades ópticas de los materiales en lámina delgada dependen de las condiciones de preparación, en la literatura se pueden encontrar diferencias en las constantes ópticas de un mismo material obtenidas en distintos trabajos. Por este motivo, la primera parte del trabajo de esta tesis se centra en la caracterización de materiales prometedores para aplicaciones en el FUV/EUV.

Los materiales caracterizados en esta tesis doctoral fueron el Pr, Eu, Tm y Mg. Los bordes de absorción O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> de los lantánidos están situados en el EUV, y por lo tanto cabe esperar que estos materiales presenten una zona de baja absorción en energías por debajo (longitudes de onda por encima) de dichos bordes, en una región espectral en que la gran mayoría de materiales presenta una gran absorción que impide

su uso en multicapas eficientes. Además de los lantánidos, el Mg se eligió por ser candidato a tener una zona de baja absorción en energías por debajo del borde de absorción  $L_3$ , situado en 49.5 eV (en longitud de onda,  $\sim 25$  nm).

Por otra parte, elegimos caracterizar el B por ser un candidato para formar parte de recubrimientos con alta reflectancia en el EUV, ya que elementos simples cercanos al B en la tabla periódica, como el Si, C y Al, así como algunos compuestos de los anteriores, como el SiC y el  $B_4C$ , presentan una alta reflectancia por debajo de  $\sim 25$  eV (por encima de  $\sim 49.6$  nm). Para comprobar la estabilidad de las láminas de B, hemos realizado un estudio sobre la evolución de la reflectancia después de ciertos períodos de exposición a la atmósfera.

Las constantes ópticas de los materiales se obtuvieron partir de medidas de la transmitancia.

### **1.2.2. Diseño, preparación y caracterización de filtros de banda estrecha para el EUV**

Uno de los principales objetivos de GOLD es poder dotar a la comunidad científica de un amplio conjunto de recubrimientos ópticos eficientes para el FUV/EUV. Dentro de esta línea de investigación, se diseñaron, prepararon y caracterizaron unos nuevos filtros de reflexión de banda estrecha centrados en el EUV. Los trabajos anteriores que se pueden encontrar en la literatura sobre este tipo de recubrimientos son muy escasos, por lo que los filtros desarrollados dentro de esta tesis doctoral son una nueva aportación de GOLD al campo de los recubrimientos ópticos en este intervalo espectral.

Las multicapas se basan en las ternas Yb, Al, y SiO y Eu, Al y SiO. Las láminas de los diferentes materiales se depositan por evaporación térmica sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente. Para evaluar la estabilidad de los filtros con el paso del tiempo, se realizaron medidas de reflectancia *in situ* y después de ciertos periodos de exposición a la atmósfera.

## **1.3. Estructura de la memoria**

En el capítulo 2 se describen los equipos y las técnicas experimentales utilizados en el desarrollo de la tesis. Se describirán en detalle las distintas cámaras del equipo de

UHV utilizado y las líneas de haz de las instalaciones sincrotrón donde se ha realizado parte de este trabajo. También se expondrán las principales características de las técnicas experimentales utilizadas.

En el capítulo 3 se introducen los conceptos teóricos necesarios para explicar la propagación de la luz al incidir sobre la superficie de separación entre dos medios. Se calcula la reflectancia y la transmitancia de una lámina delgada, y se generaliza al caso de una multicapa. Las ecuaciones obtenidas se utilizarán tanto para la determinación de las constantes ópticas como para el diseño de recubrimientos ópticos.

En el capítulo 4 se presentan las constantes ópticas obtenidas para diferentes materiales con aplicaciones en el FUV/EUV. Se describe en detalle el procedimiento seguido para la obtención del conjunto del coeficiente de extinción  $k$  y el cálculo de la parte real del índice de refracción  $n$  a través de las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig.

En el capítulo 5 se describe el procedimiento seguido para el diseño, preparación y caracterización de los filtros de reflexión de banda estrecha centrados en el EUV.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones de la tesis, junto con las líneas de investigación propuestas para el futuro.

## Referencias

- <sup>1</sup> J. Fraunhofer, Versuche über die Ursachen des Anlaufens und Mattwerdens des Glases und die Mittel denselben zuvorzukommen, (Gesammelte Schriften, München, 1817).
- <sup>2</sup> L. Rayleigh, "On the intensity of light reflected from certain surfaces at nearly perpendicular incidence", Proc. R. Soc. **41**, 275-94, 1886.
- <sup>3</sup> W. Deubner, "Reflection of x-rays from artificially prepared bodies of laminar structures", Ann. Phys. **5**, 261 (1930).
- <sup>4</sup> J. W. M. Dumond y J. P. Youtz, "Selective x-ray diffraction from artificially stratified metal films deposited by evaporation", Phys. Rev. **48**, 703 (1935).
- <sup>5</sup> E. Spiller, "Low-loss reflection coatings using absorbing materials", Appl. Phys. Lett. **20**, 365 (1972).
- <sup>6</sup> E. Spiller, *Soft X-Ray Optics* (SPIE Optical Engineering Press, Washington 1994).
- <sup>7</sup> R. P. Haelbich y C. Kunz, "Multilayer interference mirrors for the XUV range around 100 eV photon energy", Opt Commun. **17**, 287 (1976).
- <sup>8</sup> I. C. Gardner, "A Qualitative Determination of the Reflection Coefficients of some Metals in the Schumann Region", J. Astrophys. **45**, 30-38 (1917).
- <sup>9</sup> A. H. Pfund, "Intensities and reflecting powers in the Lyman region of the hydrogen spectrum", J. Opt. Soc. Am. **12**, 467-469 (1926).
- <sup>10</sup> P. R. Gleason, "The reflecting power of some substances in the extreme ultra-violet", Proc. Natl. Acad. Sci. **15**, 551-557 (1929).
- <sup>11</sup> G. B. Sabine, "Reflectivities of Evaporated Metal Films in the Near and Far Ultraviolet", Phys. Rev. **55**, 1064-1069 (1939).
- <sup>12</sup> M. Banning, "The Far Ultraviolet Reflectivities of Metallic Films", J. Opt. Soc. Am. **32**, 98-102 (1942).
- <sup>13</sup> G. Hass, W. R. Hunter y R. Tousey, "Reflectance of Evaporated Aluminum in the Vacuum Ultraviolet", J. Opt. Soc. Am. **46**, 1009-1012 (1956).
- <sup>14</sup> G. Hass, W. R. Hunter y R. Tousey, "Influence of Purity, Substrate Temperature, and Aging Conditions on the Extreme Ultraviolet Reflectance of Evaporated Aluminum", J. Opt. Soc. Am. **47**, 1070-1073 (1957).
- <sup>15</sup> G. Hass y R. Tousey, "Reflecting Coatings for the Extreme Ultraviolet", J. Opt. Soc. Am. **49**, 593-601 (1959).
- <sup>16</sup> P. H. Berning, G. Hass, R. P. Madden, "Reflectance-increasing coatings for the vacuum ultraviolet and their applications", J. Opt. Soc. Am. **50**, 586-697 (1960).
- <sup>17</sup> L. R. Canfield, G. Hass, J. E. Waylonis, "Further studies on MgF<sub>2</sub>-overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet", Appl. Opt. **5**, 45-50 (1966).
- <sup>18</sup> D. W. Angel, W. R. Hunter, R. Tousey y G. Hass, "Extreme Ultraviolet Reflectance of LiF-Coated Aluminum Mirrors", J. Opt. Soc. Am. **51**, 913-914 (1961).
- <sup>19</sup> J. T. Cox, G. Hass, J. E. Waylonis, "Further studies on LiF-overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet", Appl. Opt. **7**, 1535-1540 (1968).
- <sup>20</sup> T. W. Barbee, Jr. y D. L. Keith, "Synthetic structures layered on the atomic scale", en *Workshop on XRay Instrumentation for Synchrotron Radiation* Laboratory Report **7804** (1978).
- <sup>21</sup> T. W. Barbee, Jr., "Sputtered layered synthetic microstructure (LSM) dispersion elements", en *Low Energy X-Ray Diagnostics*, D. T. Atwood y B. L. Henke, Eds., AIP Conf. Proc. **75**, 131 (1981).
- <sup>22</sup> W. J. Choyke, R. F. Farich, R. A. Hoffman, "SiC, a new material for mirrors. 1: High power lasers; 2: VUV applications", Appl. Opt. **15**, 2006 - 2007 (1976).
- <sup>23</sup> R. A. M. Keski-Kuha, J. F. Osantowski, H. Herzig, J. S. Gum, A. R. Toft, "Normal incidence reflectance of ion beam deposited SiC films in the EUV", Appl. Opt. **27**, 2815-2816 (1988).
- <sup>24</sup> G. M. Blumenstock, R. A. M. Keski-Kuha, "Ion-beam-deposited boron carbide coatings for extreme ultraviolet", Appl. Opt. **33**, 5962-5963 (1994).
- <sup>25</sup> K. M. Skulina, C. S. Alford, R. M. Bionta, D. M. Makowiecki, E. M. Gullikson, R. Soufli, J. B. Kortright, J. H. Underwood, "Molybdenum/beryllium multilayer mirrors for normal incidence in the extreme ultraviolet", Appl. Opt. **34**, 3727-3730 (1995).
- <sup>26</sup> J. B. Kortright, "Multilayer reflectors for the extreme ultraviolet spectral region", Nucl. Instrum. Meth. A **246**, 344-347 (1986).
- <sup>27</sup> E. Meltchakov, C. Hecquet, M. Roulliay, S. De Rossi, Y. Menesguen, A. Jérôme, F. Bridou, F. Varniere, M.-F. Ravet-Krill y F. Delmotte, "Development of Al-based multilayer optics for EUV", Appl. Phys. A **98**, 111-117 (2010).
- <sup>28</sup> H. Takenaka, S. Ichimaru, T. Ohchi y E. M. Gullikson, "Soft-X-ray reflectivity and heat resistance of SiC/Mg multilayer", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 1047-1049 (2005).

- <sup>29</sup> T. Toyota, G. Murakami, K. Yoshioka y I. Yoshikawa, "Performance of newly developed Mg/SiC multilayer mirrors", *Proc. SPIE* **6705**, 6705V (2007).
- <sup>30</sup> A. Aquila, F. Salmassi, Yanwei Liu y E.M. Gullikson, "Tri-material multilayer coatings with high reflectivity and wide bandwidth for 25 to 50 nm extreme ultraviolet light", *Opt. Express* **17**, 22102-22107 (2009).
- <sup>31</sup> Y. A. Uspenskii, V. E. Levashov, A. V. Vinogradov, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, V. Y. Fedotov, "High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm", *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998).
- <sup>32</sup> Y.A. Uspenskii, V.E. Levashov, A.V. Vinogradov, A.I. Fedorenko, V.V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, S. Mrowka, F. Schafers, "Sc-Si normal incidence mirrors for a VUV interval of 35-50 nm", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **448**, 147-151 (2000).
- <sup>33</sup> D. J. Schroeder, "Interference transmission filters for the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 1380-1386 (1962).
- <sup>34</sup> P. W. Baumeister, "Bandpass filters for the ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 911-914 (1965).
- <sup>35</sup> B. Bates, D. J. Bradley, "Interference filters for the far ultraviolet (1700 Å to 2400Å)", *Appl. Opt.* **5**, 971-975 (1966).
- <sup>36</sup> D. H. Harrison, "MDM bandpass filters for the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **7**, 210 (1968).
- <sup>37</sup> A. Malherbe, M. Guillard, "Réalisation industrielle de filters interférentiels pour l'ultra-violet lointain", *Nouv. Rev. Opt. Appl.* **1**, 401-404 (1970).
- <sup>38</sup> G. R. Carruthers, "Narrow-band filter for the Lyman-β wavelength region", *Appl. Opt.* **10**, 1461-1463 (1971).
- <sup>39</sup> E. T. Fairchild, "Interference filters for the VUV (1200-1900 Å)", *Appl. Opt.* **12**, 2240-2241 (1973).
- <sup>40</sup> A. Malherbe, "Interference filters for the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **13**, 1275-1276 (1974).
- <sup>41</sup> E. Spiller, "Interference filters for the ultraviolet and the surface plasmon of aluminum", *Appl. Opt.* **13**, 1209-1215 (1974).
- <sup>42</sup> M. Zukic, D. G. Torr, J. F. Spann, M. R. Torr, "Vacuum ultraviolet thin films. 2. Vacuum ultraviolet all-dielectric narrowband filters", *Appl. Opt.* **29**, 4293-4302 (1990).
- <sup>43</sup> M. Zukic, D. G. Torr, J. Kim, J. F. Spann, M. R. Torr, "Filters for the International Solar Terrestrial Physics mission far-ultraviolet imager", *Opt. Eng.* **32**, 3069-3074 (1993).
- <sup>44</sup> K. Codling, R. P. Madden, W. R. Hunter, D. W. Angel, "Transmittance of tin films in the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 189-192 (1966).
- <sup>45</sup> W. R. Hunter, D. W. Angel, R. Tousey, "Thin films and their uses for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 891-898 (1965).
- <sup>46</sup> S. Chakrabarti, S. Bowyer, F. Paresce, J. B. Franke, A. B. Christensen, "Long term variability of transmission of thin In-Sn and Sn-C films for EUV instrumentation", *Appl. Opt.* **21**, 3417-3418 (1982).
- <sup>47</sup> L. Golub, M. Herant, K. Kalata, S. Lovas, G. Nystrom, E. Spiller y J. Wilczynski, "Sub-arcsecond Observations of the Solar X-ray Corona", *Nature* **344**, 842 (1990).
- <sup>48</sup> A. B. C. Walker, Jr., J. F. Lindblom, T. W. Barbee, Jr. y R. B. Hoover, "Soft X-ray Images of the Solar Corona with a Normal-Incidence Cassegrain Multilayer Telescope", *Science* **241**, 1781-1787 (1988).
- <sup>49</sup> C. Montcalm, S. Bajt, P. B. Mirkarimi, E. Spiller, F. J. Weber y J. A. Folta, "Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography", *Proc. SPIE* **3331**, 42 (1998).
- <sup>50</sup> S. Kazamias, K. Cassou, D. Ros, F. Plé, G. Jamelot, A. Klisnick, O. Lundh, F. Lindau, A. Persson, C. G. Wahlström, S. de Rossi, D. Joyeux, B. Zielbauer, D. Ursescu, y T. Kühl, "Characterization of a transient collisional Ni-like molybdenum soft-x-ray laser pumped in grazing incidence", *Phys. Rev. A* **77**, 033812-1 a 033812-6 (2008).
- <sup>51</sup> L. B. Da Silva, T. W. Barbee, Jr., R. Cauble, P. Celliers, D. Ciarlo, S. Libby, R. A. London, D. Matthews, S. Mrowka, J. C. Moreno, D. Ress, J. E. Trebes, A. S. Wan y F. Weber, "Electron Density Measurements of High Density Plasmas Using Soft X-Ray Laser Interferometry", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3991-3994 (1995).
- <sup>52</sup> F. Delmotte, M. F. Ravet, F. Bridou, F. Varnière, P. Zeitoun, S. Hubert, L. Vanbostal y G. Soullie, "X-ray-ultraviolet beam splitters for the Michelson interferometer", *Appl. Opt.* **41**, 5905-59012 (2002).
- <sup>53</sup> R. F. Smith, J. Dunn, J. R. Hunter, J. Nilsen, S. Hubert, S. Jacquemot, C. Remond, R. Marmoret, M. Fajardo, P.e Zeitoun, L. Vanbostal, C. L. S. Lewis, M. F. Ravet, y F. Delmotte, "Longitudinal coherence measurements of a transient collisional x-ray laser", *Opt. Lett.* **28**, 2261-2263 (2003).
- <sup>54</sup> I. L. Beigman, A. S. Pirozhkov y E. N. Ragozin, "Reflection of few-cycle x-ray pulses by aperiodic multilayer structures", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4**, 433-439 (2002).



## Capítulo 2

### Equipos y técnicas experimentales

Para el trabajo realizado en esta tesis doctoral se han utilizado diferentes equipos y técnicas experimentales, los cuales serán descritos a lo largo de este capítulo.

En la sección 2.1 se describen todos los equipos experimentales utilizados. El trabajo experimental ha sido realizado en tres instalaciones diferentes: El equipo experimental del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas (GOLD) del CSIC, la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia) y la línea 6.3.2 del sincrotrón ALS (Berkeley, USA) del Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL). La mayor parte del trabajo se ha llevado a cabo en el equipo de ultra alto vacío (*Ultra High Vacuum*, UHV) de GOLD, en el se puede realizar tanto la deposición como la caracterización óptica de recubrimientos en el intervalo espectral de 12.5 a 200 nm. En la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA se caracterizaron diferentes materiales *in situ*, y en la línea 6.3.2 del sincrotrón ALS se caracterizó *ex situ* un conjunto de muestras preparadas en el laboratorio del *Center for X-Ray Optics* (CXRO) del LBNL.

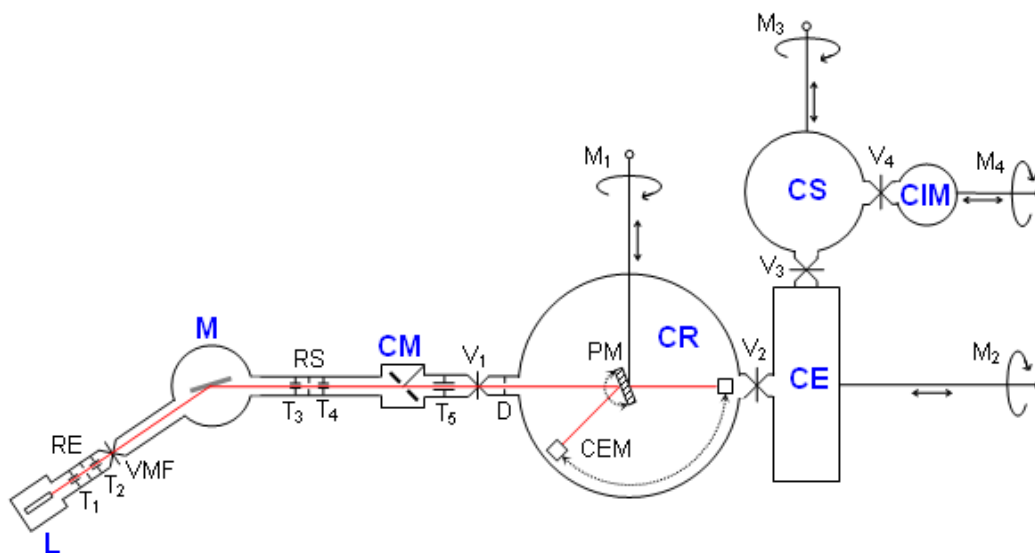
En la sección 2.2 describiremos las técnicas experimentales utilizadas. Las muestras fueron preparadas mediante diferentes técnicas de deposición de láminas delgadas: evaporación térmica convencional, evaporación por bombardeo con electrones y *sputtering* magnetrón en corriente continua. También se describirá el proceso de fabricación de substratos en lámina delgada realizado en GOLD y los diferentes métodos utilizados para el control de los espesores.

## 2.1. Equipos experimentales

### 2.1.1. Equipo experimental del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas

GOLD dispone de un sistema de deposición de láminas delgadas y reflectometría conectados entre sí, que opera en condiciones de UHV, donde se puede realizar tanto la preparación como la caracterización óptica de recubrimientos ópticos en el intervalo espectral de 12.5 a 200 nm. La mayor parte de los materiales ven notablemente degradadas su propiedades ópticas en el FUV tras muy breves exposiciones a agentes oxidantes, como el oxígeno o el agua; por ello es muy importante tener un sistema que permita poder caracterizar los materiales sin necesidad de exponerlos a la atmósfera. El equipo de GOLD nos permite realizar la preparación y la caracterización de las muestras *in situ*.

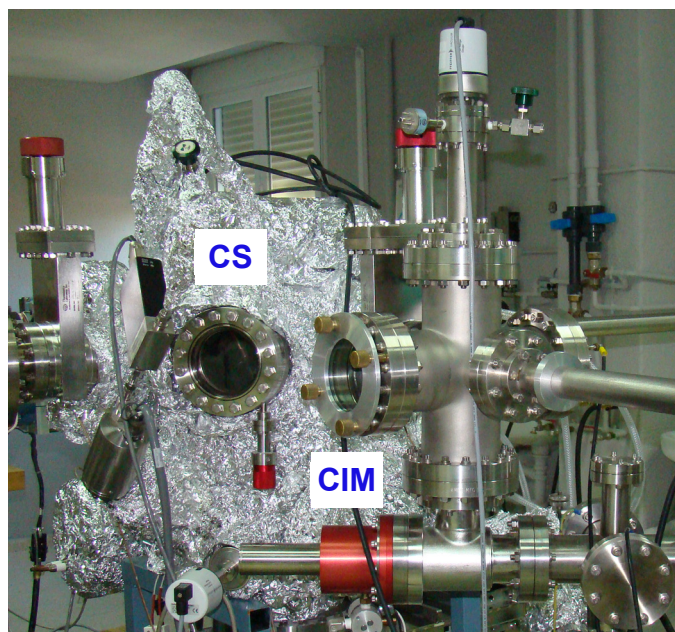
En la figura 2.1 se puede ver un esquema del equipo experimental. El equipo se compone de varias cámaras de UHV conectadas entre sí y separadas mediante válvulas de compuerta, lo cual permite aislar unas cámaras de las otras. Las diferentes partes del equipo experimental se describen a continuación.



**Figura 2.1.** Esquema del equipo experimental de UHV de GOLD para la deposición y caracterización *in situ* de recubrimientos ópticos en el FUV/EUV. L: lámpara; VMF: válvula con ventana de MgF2; M: monocromador; RE: rendija de entrada; RS: rendija de salida; CM: cámara de modulación; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>: tubos de baja conductancia; D: diafragma; CR: cámara de reflectometría; PM: portamuestras; CEM: detector multiplicador de electrones; CE: cámara de evaporación; CS: cámara de sputtering; CIM: cámara de introducción de muestras; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>: válvulas de compuerta; M<sub>1</sub>: manipulador de precisión; M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>: manipuladores magnéticos.

### 2.1.1.1. Cámara de introducción de muestras

La cámara de introducción de muestras (CIM) nos permite introducir las muestras en el equipo experimental sin necesidad de que entre aire en el mismo. Está conectada a la cámara de *sputtering* (CS) y separada mediante una válvula de compuerta ( $V_4$ ). Para la realización de la transferencia de muestras, se pone el portamuestras en un manipulador magnético ( $M_4$ ) mediante un sistema de anclaje y se hace vacío. El bombeo se realiza con una bomba turbomolecular de 200 l/s y una bomba rotatoria de apoyo de 16 m<sup>3</sup>/h. Cuando se alcanza una presión de  $\sim 10^{-4}$  Pa, se podrá realizar la transferencia de la muestra a la CS, previa apertura de  $V_4$ . En la figura 2.2 podemos ver una fotografía de la CIM.



**Figura 2.2.** Fotografía de la cámara de introducción de muestras (CIM) y de la cámara de *sputtering* (CS) del equipo experimental de GOLD.

En la CIM también se realiza la limpieza iónica de los substratos y de las muestras. La limpieza iónica se produce por el impacto de los iones procedentes de una descarga iónica luminiscente contra la superficie de la muestra, lo que provoca la desorción de las moléculas adsorbidas sin dañar la superficie de la muestra. Mediante este proceso se consigue aumentar la adherencia de los recubrimientos y una posible disminución del número de agujeros. En algunos casos, la aplicación de la limpieza iónica sobre un recubrimiento que se había modificado tras haber sido expuesto a la atmósfera, ha permitido recuperar sus propiedades ópticas iniciales. Para generar dicha

descarga, se introduce aire en la CIM hasta alcanzar una presión de  $\sim 12$  Pa y se pone un electrodo a una tensión de de  $\sim 2$  kV. En GOLD hicimos lavados iónicos típicamente de 15 minutos de duración.

Cada vez que se introduce una muestra, la CIM se cubre con un techo de flujo laminar de clase 100 con el fin de evitar que se depositen partículas de polvo sobre la superficie de la muestra y dentro del equipo.

#### **2.1.1.2. Cámara de *sputtering***

La cámara de *sputtering* (CS), destinada a la deposición de recubrimientos mediante la técnica de *sputtering* por haz de iones, ha sido diseñada íntegramente en GOLD. Podemos ver una fotografía de la misma en la figura 2.2. Los iones son generados por un cañón de iones de cátodo hueco de la casa Veeco Instruments, siendo el diámetro del haz 3 cm a la salida del cañón. Se puede alcanzar una corriente máxima de iones de 100 mA y una energía máxima de 1200 eV. En GOLD también fue diseñado el portablancos giratorio con capacidad para cuatro blancos y un sistema de refrigeración por agua. El diámetro máximo de los blancos es de  $\sim 95$  mm. La distancia entre el blanco y el substrato es de 150 mm.

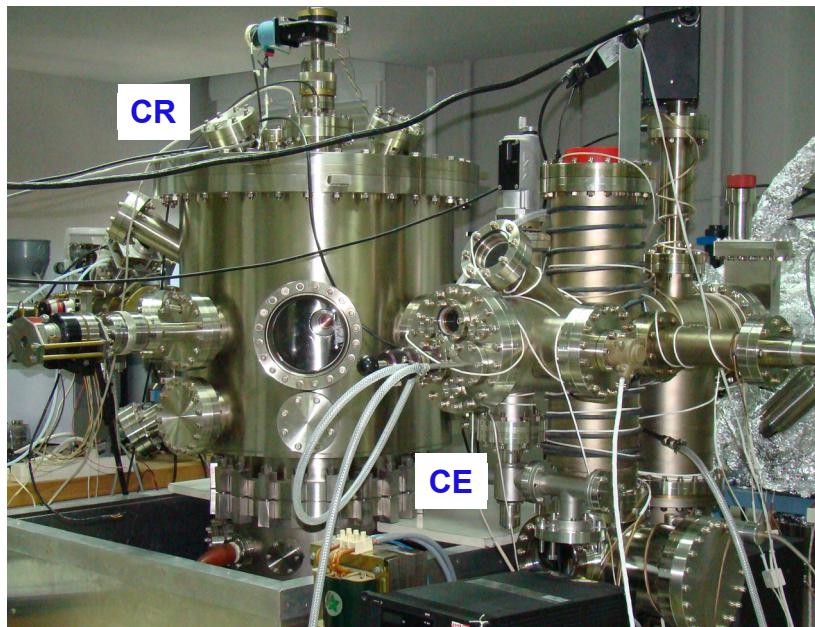
Al principio de este trabajo el sistema de bombeo en la CS consistía en una bomba turbomolecular, con velocidades de bombeo de 680 l/s para el vapor de agua, nitrógeno y argón, apoyada por una rotatoria de  $16 \text{ m}^3/\text{h}$ , lo que permitía alcanzar una presión base de  $5 \times 10^{-8}$  Pa después de un horneado a 470 K. Actualmente ese sistema de bombeo ha sido sustituido por una bomba criogénica con velocidades de bombeo de 4600 l/s para el vapor de agua, 1500 l/s para el nitrógeno y 1200 l/s para el argón. La presión total se mide con un manómetro de cátodo frío o Penning.

El equipo también dispone de una conexión para un cuadrupolo de masas, que permite conocer las presiones parciales de los gases residuales que hay en la cámara. Para el control de los espesores en la deposición de láminas delgadas se utiliza una microbalanza de cuarzo calibrada mediante interferometría de Tolansky, cuyo fundamento será descrito en las siguientes secciones.

#### **2.1.1.3. Cámara de evaporación**

La cámara de evaporación (CE) está conectada a la CS a través de una válvula de compuerta ( $V_3$ ). En ella pueden prepararse láminas delgadas tanto por evaporación

térmica convencional (ETC) como por evaporación con cañón de electrones (EBE). Ambas técnicas serán descritas con detalle en las secciones 2.2.1.1 y 2.2.1.2 respectivamente. En la figura 2.3 se puede ver una imagen de la CE.



**Figura 2.3.** Fotografía de la cámara de evaporación (CE) y de la cámara de reflectometría (CR) del equipo de UHV de GOLD.

Una de las bridas de la CE tiene tres pasajes eléctricos en los cuales se instalan las fuentes de evaporación para la ETC. Para la evaporación de Al se utilizan unas fuentes formadas por varios hilos de wolframio unidos entre sí, y para el resto de materiales se utilizan unas fuentes en forma de caja hechas en molibdeno o tántalo.

El bombeo se realiza mediante una bomba iónica Varian StarCell y una bomba de sublimación de titanio, cuyo panel de condensación que puede ser refrigerado con nitrógeno líquido. La presión base después de un horneado a 470 K es de  $10^{-8}$  Pa. La presión se mide con un manómetro Bayard-Alpert, y las presiones parciales de los gases residuales con un cuadrupolo de masas. Al igual que en la CS, los espesores de las láminas que se depositan se miden con una microbalanza de cuarzo calibrada por interferometría de Tolansky.

#### 2.1.1.4. Cámara de reflectometría

La cámara de reflectometría (CR) es una cámara cilíndrica de 60 cm de diámetro y 60 cm de altura, donde pueden realizarse medidas de reflectancia y transmitancia de

las muestras en función del ángulo de incidencia en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí. Esta cámara está situada entre la CE y la cámara de modulación (CM), y separada de ambas mediante válvulas de compuerta ( $V_2$  y  $V_1$  respectivamente). Podemos ver una imagen de la misma en la figura 2.3. Está provista de un equipo de bombeo con una bomba iónica Varian Triodo de 240 l/s y otra bomba de sublimación de titanio con panel criogénico para nitrógeno líquido. La presión base después de un horneado a 470 K es de  $10^{-8}$  Pa, y para su control se utiliza un manómetro de ionización de tipo Bayard-Alpert, de la casa Varian. El portamuestras (PM) está colocado sobre un manipulador de precisión de la casa Thermionics Northwest, serie EM 200 ( $M_1$ ). El manipulador permite el desplazamiento de la muestra en las direcciones X e Y (perpendiculares al brazo del manipulador) y en la dirección Z (en la dirección del brazo del manipulador). Además también son posibles las rotaciones de  $360^\circ$  alrededor del eje Z y de  $\sim 95^\circ$  alrededor de un eje perpendicular a Z, el cual denotaremos como F. El eje F está contenido en el plano de la superficie externa del substrato y gira con el eje Z al rotar el manipulador. Los giros alrededor de los ejes Z y F permiten reflejar la luz que incide sobre la muestra en los planos vertical y horizontal, respectivamente.

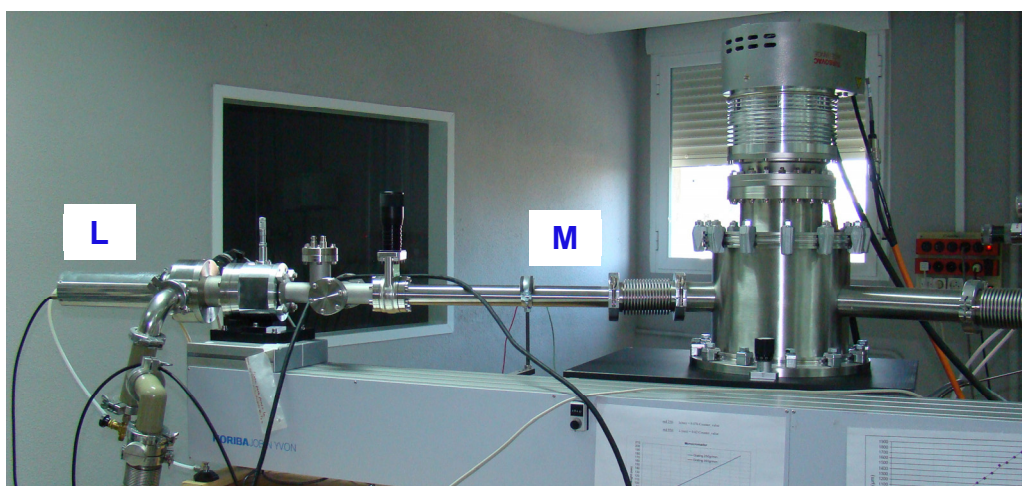
En principio, la radiación que llega a la CR tiene un grado de polarización desconocido, por lo que será conveniente poder realizar medidas de reflectancia para ángulos alejados de la normal en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí. El promedio de las reflectancias medidas en los dos planos perpendiculares entre sí es igual a la reflectancia que mediríamos con luz no polarizada. Para la realización de las medidas, la CR cuenta con dos detectores multiplicadores de electrones de canal (*Channel Electron Multiplier*, CEM) de las casas Galileo Electro-Optics Corporation y Burle Industries Inc., modelo Channeltron 4800, los cuales pueden girar en sendos ejes perpendiculares entre sí y coincidentes con los ejes de giro Z y F del manipulador. Al desplazarse según estos ejes, los detectores describen órbitas circulares, lo que permite realizar medidas en un intervalo de ángulos de incidencia comprendido entre  $\sim 3^\circ$  y  $87^\circ$ . Los CEM son horneables a 470 K, (el proceso de horneado será descrito en la sección 2.1.1.10). Estos detectores en su configuración estándar detectan radiación de longitud de onda inferior a  $\sim 120$  nm. Para extender su sensibilidad, los fotocátodos de los detectores están recubiertos de CsI, lo que permite extender la capacidad de detectar la



radiación hasta una longitud de onda de  $\sim 200$  nm. La señal es amplificada por medio de un amplificador de transresistencia, con ganancia de hasta  $10^9$  V/A.

#### 2.1.1.5. Lámpara

La fuente de radiación (L) es una lámpara de descarga capilar y cátodo hueco, modelo CSW-772 de la casa Acton Research Corporation (figura 2.4). Tiene una potencia de 500 W y trabaja con un flujo continuo de gas. La lámpara dispone de una bomba rotatoria de  $20.5 \text{ m}^3/\text{h}$  para disminuir el flujo de gas hacia la campana. Una trampa *micromaze* situada entre la rotatoria y la lámpara impide el flujo de vapor de aceite hacia la lámpara.



**Figura 2.4.** Fotografía del equipo experimental de GOLD donde se muestra la lámpara (L) y el monocromador (M).

La emisión de luz corresponde a las líneas espectrales del gas o mezcla de gases que fluye en el interior de la lámpara. Dado que no se podrán utilizar ventanas de separación entre la lámpara y la CR, porque no existe ningún material transparente a la radiación de longitud de onda inferior a  $\sim 105$  nm, parte del flujo de gas puede llegar a la CR. Por este motivo, los gases deberán ser lo suficientemente inertes como para que no reaccionen con los materiales que se quieran estudiar. Con el fin de obtener el máximo número de líneas espectrales en el intervalo de interés, en este trabajo se han utilizado dos mezclas de gases, total o casi totalmente constituidas por gases inertes. Una de ellas tiene la siguiente composición: 86% de Ar, 3% de Ne, 3% de Kr, 3% de He, 3% de Xe y 2% de  $\text{H}_2$ . La composición de la otra mezcla es: 93% de He, 3% de Ar, 3% de Ne y 1%

de  $N_2$ . Para las dos mezclas, se ha utilizado una presión de trabajo de  $\sim 10$  Pa. Además de estas dos mezclas, también se han utilizado dos gases puros como el He y el  $CO_2$ .

Los gases nobles, además de sus líneas espectrales, emiten radiación continua en ciertos intervalos. Para la emisión de ese continuo es necesaria una elevada presión de gas en la lámpara. El He emite de forma continua entre  $\sim 60$  y  $100$  nm. Durante este trabajo hemos utilizado en algunas ocasiones la emisión continua del He, con presiones de trabajo desde  $\sim 60$  Pa a unos cientos de Pa.

#### 2.1.1.6. Monocromador

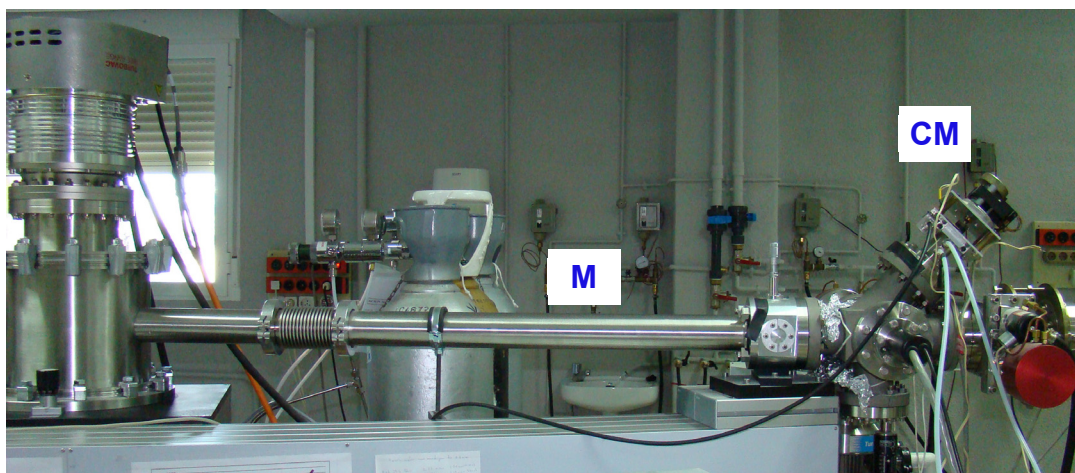
Durante la realización de este trabajo se han utilizado dos monocromadores (M). Inicialmente se utilizó un monocromador de UHV modelo UHVM-502T-B de la casa Acton Research Corporation, de  $0.2$  m de brazo y apertura  $f/4.5$ , con el que se puede trabajar en el intervalo espectral de  $50$  a  $200$  nm. El ángulo entre los brazos de entrada y salida es de  $64^\circ$ . El monocromador dispone de una red de difracción holográfica cóncava, corregida de aberraciones y optimizada en el primer orden, de  $1200$  líneas/mm. Se han utilizado redes de difracción recubiertas con Ir y con Al/MgF<sub>2</sub>. La apertura de las rendijas de entrada y salida es variable entre  $5\text{ }\mu\text{m}$  y  $3$  mm; la resolución espectral en función de la apertura de rendijas es de  $4$  nm/mm. El bombeo se lleva a cabo mediante una bomba turbomolecular de  $200$  l/s apoyada por una rotatoria de  $16\text{ m}^3/\text{h}$ .

Posteriormente este monocromador fue sustituido por otro, modelo TGM1200 de la casa HORIBA Jobin Yvon, con el que se puede trabajar en el intervalo espectral de  $12.5$  a  $200$  nm (figuras 2.4 y 2.5). Sus brazos forman un ángulo de  $146^\circ$ . Dispone de dos redes toroidales recubiertas con Pt, con las que se puede cubrir todo el intervalo espectral de trabajo. Una de las redes tiene  $950$  líneas/mm y se utiliza para longitudes de onda entre  $12.5$  y  $52.5$  nm; la otra tiene  $250$  líneas/mm y se utiliza en el intervalo entre  $50$  y  $200$  nm. La anchura de las rendijas de entrada (RE) y salida (RS) se puede variar entre  $21\text{ }\mu\text{m}$  y  $1.8$  mm. En el brazo de entrada del monocromador se ha incorporado una válvula de compuerta que contiene una ventana de MgF<sub>2</sub>, denotada como VMF en la figura 2.1, que se podrá utilizar como barrera mecánica para el flujo de gas procedente de la lámpara para longitudes de onda mayores de  $120$  nm, pero que debe abrirse para el paso de radiación más corta. El bombeo se realiza con una bomba turbomolecular de  $700$  l/s apoyada por una rotatoria de  $16\text{ m}^3/\text{h}$ .



### 2.1.1.7. Cámara de modulación

La cámara de modulación (CM) está situada a continuación del monocromador en el sentido de propagación de la luz (figura 2.5). Su función es modular la radiación procedente del monocromador mediante el giro sincronizado de dos cruces coaxiales, lo que permite reducir el efecto de la luz de fondo que puede enmascarar la señal de medida. Una de las cruces, situada en el exterior de la CM, interrumpe periódicamente el paso del haz de luz emitido por un LED, que será detectado por un fotodiodo. Esta señal servirá como referencia de la señal que llega a la CR, modulada por otra cruz coaxial situada en el interior de la CM. La pequeña señal de corriente generada por el detector de la CR se lleva a un preamplificador de transresistencia y la señal de tensión resultante se amplifica mediante un amplificador *lock-in*. Este amplificador permite obtener la componente de la señal que tenga la misma modulación que la señal de referencia. Para el bombeo de esta cámara se utiliza una bomba turbomolecular de 200 l/s apoyada por una rotatoria de 8 m<sup>3</sup>/h. La presión se mide con un manómetro de tipo Bayard-Alpert.



**Figura 2.5.** Fotografía del monocromador (M) y de la cámara de modulación (CM) del equipo experimental de GOLD.

### 2.1.1.8. Sistema de vacíos diferenciales

Dado que no existen materiales que transmitan la radiación entre 12.5 y 105 nm, no podrán utilizarse ventanas de separación entre las diferentes partes del sistema, con el fin de evitar el paso del gas desde la lámpara a la CR. Por lo tanto, para hacer compatible la presión en la lámpara de flujo de gas (típicamente entre 10 Pa y 100 Pa)

con la presión de trabajo en la CR (UHV) se utiliza un sistema de vacíos diferenciales en cascada. Este sistema consiste en una serie de tubos de baja conductancia introducidos entre las sucesivas cámaras, con sistemas de bombeo independientes en las diferentes partes del equipo. De esta forma se consigue reducir el flujo de gas entre cámaras contiguas, permitiendo el paso de la luz. Con el monocromador anterior se utilizaban tres tubos de baja conductancia: uno entre la lámpara y la entrada del monocromador, otro entre la salida del monocromador y la cámara de modulación, y un tercero entre la cámara de modulación y el reflectómetro. El actual monocromador lleva incorporados cuatro tubos ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  y  $T_4$ ) de mayor conductancia que los anteriores, dispuestos de la misma forma que en la figura 2.1. Esto nos permitió prescindir de los tubos situados entre la lámpara, el monocromador y la cámara de modulación, manteniendo el que conecta la cámara de modulación con el reflectómetro ( $T_5$ ).

#### 2.1.1.9. Transporte de muestras

Los manipuladores señalados como  $M_2$ ,  $M_3$  y  $M_4$  en la figura 2.1 permiten la sujeción del portamuestras por acoplamiento magnético mediante un sistema diseñado en GOLD. En la figura 2.6 se puede ver una imagen del portamuestras utilizado en GOLD, cuyo diseño permite la utilización de tres tipos de sustratos.



**Figura 2.6.** Parte frontal y parte trasera del portamuestras utilizado en el equipo experimental de GOLD.

Para las medidas de reflectancia se utilizan sustratos de 50 x 50 x 3 mm. Para las medidas de transmitancia dispone de una ventana excéntrica que permite utilizar sustratos cuadrados de 10x10 mm y sustratos circulares de 14 mm de diámetro. En la parte trasera, el portamuestras tiene un sistema de sujeción de tipo bayoneta que permite sujetarlo con dos manipuladores perpendiculares entre sí, de forma que se pueda realizar la transferencia entre las distintas cámaras mediante el enganche de un manipulador

seguido del desenganche del otro perpendicular. El manipulador ubicado en la CR ( $M_1$ ), descrito en la sección 2.1.1.4, tiene un sistema de sujeción para el portamuestras que permite situar la superficie superior de las muestras en la posición adecuada para su caracterización.

#### **2.1.1.10. Horneado del equipo**

Cuando un material se encuentra en vacío comienza a desorber los gases que haya adsorbido antes. Debido a esto, el nivel de presión de ultra alto vacío (presiones menores que  $\sim 3 \times 10^{-7}$  Pa) no se puede alcanzar por el mero paso del tiempo durante el bombeo. También será necesario el proceso de horneado, que consiste en calentar las paredes del equipo y de sus componentes con el fin de acelerar su proceso de desorción. Durante el calentamiento, la desorción de las superficies aumenta momentáneamente, pero esto permite que, tras volver a la temperatura ambiente, el ritmo de degasificación haya disminuido con respecto a su valor antes del calentamiento. Esta disminución dependerá de la temperatura de horneado

El horneado del equipo experimental de GOLD se realiza a una temperatura de aproximadamente 470 K durante un tiempo mínimo de doce horas. El proceso de horneado implica que todos los componentes que se encuentran dentro del sistema deben resistir las altas temperaturas que se alcanzan durante el calentamiento. La CE y la CS se hornean utilizando unas resistencias flexibles que rodean el exterior de las cámaras. Para aislar térmicamente el sistema durante el horneado y para homogeneizar la temperatura se cubre el equipo con papel de aluminio. En cambio, la CR se cubre con un cajón aislante del calor provisto de unas resistencias calefactoras. Para el control de la temperatura, las cámaras disponen de medidores del tipo termopar.

#### **2.1.2. Línea BEAR del sincrotrón ELETTRA**

ELETTRA es un sincrotrón de tercera generación en cuyo anillo de almacenamiento, optimizado para el VUV y los rayos X blandos, los electrones son acelerados hasta una energía de 2 GeV, con una corriente tras la inyección de 300 mA. ELETTRA permite desarrollar diferentes técnicas experimentales en energías comprendidas entre unos pocos eV y unas decenas de keV (en longitud de onda, desde unas pocas  $\mu\text{m}$  hasta 0.1 nm; esto es, desde el infrarrojo hasta los rayos X duros).

De las líneas de haz disponibles para los diferentes experimentos, BEAR (*Bending Magnet for Emission Absorption and Reflectivity*) está dedicada al estudio de las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de los materiales en UHV, en el intervalo de energía de  $\sim 3$  a 1700 eV (en longitud de onda, de  $\sim 0.7$  a 413 nm). La estación experimental está compuesta por dos cámaras de UHV conectadas entre sí: la cámara experimental y la cámara de preparación de muestras. En la cámara experimental, cuya presión base es de  $10^{-8}$  Pa, se realizan las medidas de reflectancia, transmitancia, absorción óptica, fluorescencia y fotoemisión resuelta en ángulo; en la cámara de preparación, con presión base de  $2 \times 10^{-8}$  Pa, se pueden depositar láminas delgadas por evaporación. Este sistema permite la caracterización óptica *in situ* de los materiales objeto de estudio.

A continuación describiremos los aspectos del diseño de la línea más relevantes<sup>1,2</sup>. En la línea hay dos redes de difracción disponibles. La red de incidencia normal (*Grating of the Normal Incidence Monochromator*, GNIM) cubre el intervalo entre 3 y 50 eV, y la red de incidencia rasante (G1200) cubre el intervalo entre 40 y 1700 eV. Ambas redes tienen 1200 líneas/mm y la resolución espectral  $\lambda/\Delta\lambda$  es mayor o igual a 3000.

El sincrotrón nos proporciona una fuente de radiación con un espectro continuo desde el infrarrojo hasta los rayos X duros, donde hay que tener en cuenta la contribución de la radiación de órdenes superiores, que habitualmente resulta una fuente de error. Para minimizar los efectos de los órdenes de difracción de las redes superiores al primero se procede de la siguiente forma. Para rangos de energía menores que 100 eV se utilizarán filtros de diferentes materiales: cuarzo, LiF, In, Sn, Al y Si. Por encima de 100 eV se optimiza el ángulo de incidencia sobre un espejo plano de platino asociado a la red G1200 de forma que refleje los órdenes superiores en la menor proporción posible. El ángulo de incidencia puede tomar valores entre  $2.5^\circ$  y  $12.5^\circ$  respecto de la rasante. El valor del ángulo adecuado en cada caso será aquel para el cual la reflectancia para la radiación de órdenes superiores al primero, reflejada en el espejo asociado a la red de incidencia rasante, sea lo más pequeña posible.

El tamaño del haz que incide sobre la muestra es  $30 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ . Tanto la intensidad de la radiación transmitida ( $I_T$ ) como la intensidad de la radiación incidente ( $I_D$ ) se miden utilizando un fotodiodo de silicio. Para poner de manifiesto las fluctuaciones y el decaimiento temporal del haz, se mide una señal de referencia ( $R$ ).

Antes de entrar en la cámara experimental, el haz atraviesa una rejilla de oro que se encuentra a un potencial negativo de 100 V, generándose una corriente por efecto fotoeléctrico proporcional a la señal incidente. Cuando el número de fotones incidente y, por tanto, la corriente de electrones, es muy pequeño, no se podrá utilizar la señal de la rejilla como señal de referencia. En este caso se utiliza como referencia la corriente de electrones dentro del anillo de almacenamiento. La señal de fondo se corregirá midiendo la corriente de oscuridad del fotodiodo ( $I_B$ ) y de la señal de referencia ( $R_B$ ). Para ello, se cierra la válvula del equipo que da paso a la radiación y se calcula el valor promedio de intensidad en un barrido temporal. La transmitancia se calcula de la siguiente forma:

$$T = \frac{(I_T - I_B)/(R_T - R_B)}{(I_D - I_B)/(R_D - R_B)} \quad (2.1)$$

Cuando se utilice la corriente del anillo para la normalización no tiene sentido hablar de corriente de oscuridad ( $R_B = 0$ ).

La técnica de deposición de láminas delgadas utilizada en este equipo experimental fue la EBE, que será descrita en detalle en la sección 2.2.1.2.

### 2.1.3. Línea 6.3.2 del sincrotrón ALS

ALS (*Advanced Light Source*) es un sincrotrón de tercera generación, ubicado en el LBNL, optimizado para la realización de experimentos en el rango espectral entre el UV y los rayos X blandos. En el anillo de almacenamiento los electrones son acelerados hasta una energía de 1.9 GeV, con una corriente de 400 mA después de la inyección.

La línea 6.3.2 está dedicada a la caracterización de elementos ópticos y recubrimientos reflectantes en el intervalo espectral de 25 a 1200 eV (en longitud de onda, aproximadamente de 1 a 50 nm). Está compuesta principalmente por un monocromador y un reflectómetro<sup>3,4</sup>. El monocromador consta de una red de difracción plana con espaciado interlineal variable de 80, 200, 600 y 1200 líneas/mm. La estabilidad y el reducido tamaño del haz de luz, 10  $\mu\text{m}$  x 300  $\mu\text{m}$ , hacen posible que no sea necesario utilizar una rendija en la entrada del monocromador. De esta forma se consigue un flujo de fotones elevado y una resolución espectral  $\lambda/\Delta\lambda$  en torno a 7000.

Una característica de esta línea es la gran precisión en el posicionamiento de las muestras dentro del reflectómetro. La precisión en el posicionamiento lineal es de  $4\text{ }\mu\text{m}$  en cada uno de los tres ejes y en el posicionamiento angular es de  $0.002^\circ$ . Otra característica importante es la alta pureza espectral, que se consigue con un sistema formado por un conjunto de filtros y un supresor de órdenes superiores. El equipo dispone de una rueda con filtros de Mg, Al, Si, Be, B, C, Ti, Cr, Co y Cu, que permite seleccionar el filtro adecuado para cada intervalo espectral. El supresor de órdenes consiste en un sistema de tres espejos que funcionan en incidencia rasante, y que con los ángulos adecuados evita que el haz se desvíe. El ángulo de incidencia en el espejo central puede variar entre  $6^\circ$  y  $45^\circ$ . Los espejos están recubiertos con bandas de Ni, C y Si, siendo posible la elección de diferentes combinaciones de los tres materiales mediante una traslación lateral del supresor de órdenes. Con este sistema se consigue una pureza espectral mejor que 99.9% en 400 eV.

La presión de trabajo en el reflectómetro es  $\sim 10^{-4}$  Pa. La detección se realiza mediante fotodiodos de Si o GaAsP. El equipo no dispone de una cámara para la preparación de las muestras, por lo que la caracterización de las mismas se hace *ex situ*.

La transmitancia se calcula a través de la ecuación 2.1, utilizando la corriente del anillo para la normalización de las medidas.

## 2.2. Técnicas experimentales

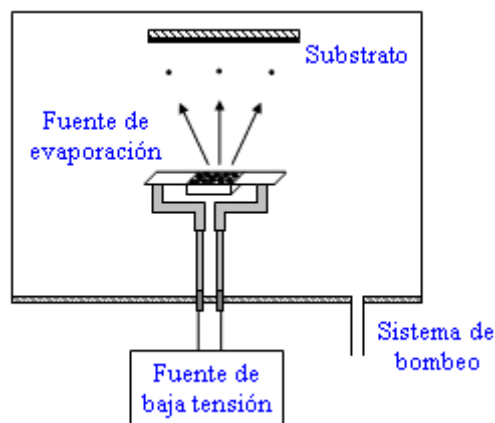
### 2.2.1. Técnicas de deposición de láminas delgadas

En todas las técnicas de deposición de láminas delgadas utilizadas a lo largo de este trabajo se parte del material sólido que se quiere depositar, para después convertirlo en vapor mediante calentamiento o bombardeo con partículas energéticas y finalmente condensarlo sobre el substrato. Esto es lo que se conoce como técnicas de deposición física en fase vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD). El proceso de deposición ha de realizarse en vacío con el fin de por un lado evitar la oxidación del material, y por otro conseguir que las partículas en estado de vapor describan trayectorias rectilíneas hasta alcanzar el substrato, sin colisionar con las moléculas de la atmósfera. Para obtener láminas de elevada pureza mediante PVD la limpieza de la superficie del substrato es

muy importante. En las siguientes secciones describiremos detalladamente las técnicas utilizadas en la deposición de láminas delgadas.

#### 2.2.1.1. Evaporación térmica convencional

En la evaporación térmica convencional (ETC), el material que se quiere depositar se calienta a temperaturas elevadas hasta alcanzar una presión de vapor adecuada para el ritmo de deposición de trabajo. Los materiales se colocan sobre una fuente de evaporación en forma de caja o filamento por la que se hace circular una corriente eléctrica de gran intensidad (típicamente, mayores que 100 A), de forma que su temperatura se incremente por efecto Joule. La alimentación eléctrica se hace desde fuera de la campana de vacío. Los materiales típicos utilizados para las fuentes de evaporación son metales de alto punto de fusión como tántalo, molibdeno y wolframio (3290 K, 2896 K y 3683 K, respectivamente), y presión de vapor despreciable para temperaturas de evaporación entre 1270 K y 2270 K aproximadamente. La elección del material de la fuente dependerá de la naturaleza del material que se quiera evaporar o sublimar. En la figura 2.7 se muestra un esquema de esta técnica de deposición de láminas delgadas.

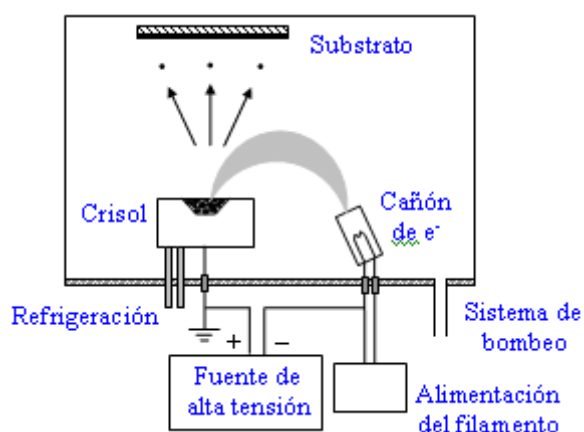


**Figura 2.7.** Esquema de la técnica de evaporación térmica convencional.

#### 2.2.1.2. Evaporación por bombardeo con electrones

En la evaporación por bombardeo de electrones (EBE) el filamento de un cañón de electrones produce un haz de electrones de alta energía, que se focaliza con un imán sobre el material que se quiere evaporar, contenido en un crisol. En la figura 2.8 se puede ver un esquema de esta técnica de evaporación. El crisol está refrigerado, lo que

permite alcanzar temperaturas mayores durante la evaporación, además de evitar los problemas de contaminación asociados a la desgasificación. En el equipo utilizado en este trabajo, el material se coloca dentro de un forro que encaja en un crisol de cobre. Esto permite que el material alcance temperaturas más elevadas sin que aumente la temperatura del crisol. El forro puede ser de diversos materiales, tales como cobre, grafito o carbono vítreo; la elección del material del forro dependerá de la naturaleza del material que se quiera evaporar. En particular, esta técnica es muy adecuada para la evaporación de materiales de alto punto de fusión, los cuales no pueden ser evaporados con las fuentes utilizadas en la ETC.



**Figura 2.8.** Esquema de la técnica de evaporación mediante bombardeo con electrones.

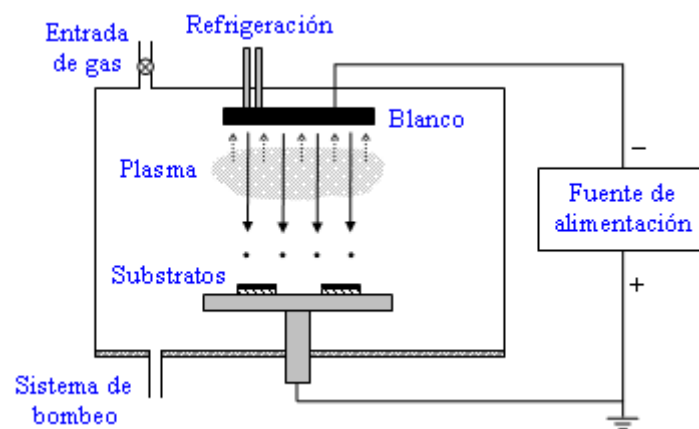
Otra variante de esta técnica es la utilizada en la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA, donde se utiliza una fuente denominada TriCon<sup>5</sup> diseñada por ellos mismos. La corriente de electrones se genera haciendo pasar una corriente de baja tensión por un filamento de tántalo que rodea un crisol de tántalo, molibdeno o wolframio, donde se coloca el material que se quiere evaporar y que se encuentra a alta tensión positiva. De esta forma, el flujo de electrones calienta el crisol y, por lo tanto, el material que contiene.

Tanto por ETC como por EBE se pueden depositar láminas delgadas con un montaje experimental sencillo. Además, con la técnica de EBE se pueden evaporar materiales con un punto de fusión elevado. Sin embargo, estas técnicas no son adecuadas cuando se trabaja con mucho tipos de compuestos o aleaciones, o bien cuando se quieren depositar recubrimientos densos. La técnica de pulverización catódica o *sputtering*, descrita a continuación, surge como solución a estos problemas.



### 2.2.1.3. *Sputtering* magnetrón en corriente continua

El *sputtering* permite depositar láminas delgadas sin necesidad de calentar el material que se quiere evaporar, conservando su estequiometría y proporcionando átomos más energéticos; esto último quiere decir que se obtendrán láminas delgadas más densas y con mejor adherencia que con otras técnicas. En la figura 2.9 se muestra un esquema de esta técnica de deposición de láminas delgadas. El *sputtering* se basa en el bombardeo de una pieza del material que se quiere depositar, denominado blanco, con iones energéticos producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando los iones interactúan con los átomos del blanco, que actúa como cátodo de la descarga eléctrica, le transfieren parte de su momento lineal, de forma que los átomos del material pasen a fase vapor y se depositen en un sustrato colocado sobre el ánodo. El bombardeo del blanco con los iones produce además la emisión de electrones secundarios, los cuales podrán colisionar con los átomos del plasma y producir nuevos iones. Para producir la descarga suelen utilizarse gases inertes de masa elevada, como argón u otros gases nobles.



**Figura 2.9.** Esquema de la técnica de deposición denominada *sputtering*.

De todos los diferentes tipos de técnicas de *sputtering* que existen, en este trabajo se ha utilizado la técnica conocida como *sputtering* magnetrón en corriente continua, donde la aplicación de un campo magnético modifica la trayectoria de las partículas del plasma. Este sistema permite trabajar a presiones y voltajes más bajos que con otras configuraciones del *sputtering*, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de deposición y de la uniformidad de las láminas depositadas. En presencia de del campo magnético, los electrones que proceden tanto del gas ionizado como del

bombardeo del blanco con iones (electrones secundarios) describen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo, aumentando la densidad del plasma en las proximidades del blanco. La longitud de la trayectoria de los electrones hacia el ánodo será mayor y con ello el número de colisiones con los átomos del gas. De esta forma se consigue un mayor número de iones positivos que pueden ser acelerados hacia el blanco.

### **2.2.2. Caracterización óptica: medidas de transmitancia**

La caracterización óptica de distintos materiales se ha realizado a partir de medidas de transmitancia.

La transmitancia de una muestra se define como el cociente entre la intensidad de la luz que transmite y la intensidad de la luz incidente. En los reflectómetros utilizado en este trabajo, la intensidad de la radiación transmitida y la intensidad incidente se miden de forma separada.

El proceso de medida varía ligeramente dependiendo de cada equipo. En GOLD el método utilizado consiste en alternar varias medidas de la intensidad transmitida y la intensidad incidente, y promediar los valores obtenidos. En las líneas de haz BEAR y 6.3.2 la intensidad transmitida y la intensidad incidente se normalizan a una señal de referencia (sección 2.1.2), de forma que no es necesario alternar medidas de ambas intensidades.

El cálculo de las constantes ópticas a partir de la transmitancia se describe en detalle en el siguiente capítulo.

### **2.2.3. Fabricación de sustratos en lámina delgada**

Para la realización de las medidas de transmitancia de láminas delgadas es necesario utilizar sustratos que transmitan la mayor parte de la radiación incidente posible. Esta cuestión, que es elemental en muchas regiones espectrales, no lo es para longitudes de onda inferiores a  $\sim 105$  nm, debido a que no se conoce ningún material que, con un espesor del orden de 1 mm, transmita la radiación necesaria para poder realizar este tipo de medidas. Por lo tanto, para poder medir la transmitancia de láminas delgadas es necesaria la utilización de sustratos especiales, que consisten en láminas delgadas autosoportadas.

En GOLD se ha desarrollado la técnica para preparar unos sustratos adecuados, que consisten en una lámina delgada de carbono depositada sobre una rejilla de níquel electroformada. Se utiliza carbono porque forma láminas continuas sin apenas agujeros para espesores tan finos como 5 nm e incluso menores. Las láminas de carbono que hemos depositado tienen un espesor de entre 5 y 12.5 nm.

Se han utilizado diferentes tipos de rejillas de soporte. De la casa Stork-Veco las rejillas utilizadas son de tipo 750\*, con una transmitancia del 50%, 8-9  $\mu\text{m}$  de espesor, 8  $\mu\text{m}$  de barra y 25  $\mu\text{m}$  de hueco. De la casa InterNet, Inc. se han utilizado dos tipos de rejillas: de tipo 333 que tiene un 70% de transmitancia, espesor de 10  $\mu\text{m}$ , barra de 12.5  $\mu\text{m}$  y hueco de 64  $\mu\text{m}$ ; y de tipo 117 con un 88.6% de transmitancia, espesor de 15  $\mu\text{m}$ , barra de 12.7  $\mu\text{m}$  y hueco de 203  $\mu\text{m}$ . El proceso de fabricación de estos sustratos se describe a continuación. Se introduce una de las rejillas descritas anteriormente en un recipiente con agua destilada. Se añade una gota de colodión disuelto en acetato de amilo, lo que hará que se forme una película de colodión en la superficie del agua. A continuación se extrae la rejilla del recipiente, de forma que queda completamente cubierta por la película de colodión. Se deja secar y se deposita la lámina de carbono mediante la técnica de EBE. Por último, se disuelve el colodión con acetato de amilo, quedando sólo la lámina de carbono sobre la rejilla.

En este trabajo también se han utilizado unas láminas delgadas autoportadas preparadas en el CXRO utilizando el siguiente método: se deposita sobre una oblea de silicio una fotorresina mediante el giro rápido del sustrato (técnica comúnmente conocida por el término anglosajón *spin-coating*), y se calienta a  $\sim 390$  K durante 2 minutos. A continuación, se deposita una lámina del material de interés, sobre el que se pega, con un pegamento resistente a la acetona, un anillo de acero inoxidable que le servirá de soporte. Por último, se sumerge el conjunto en acetona durante unos minutos para eliminar la fotorresina, de forma que la lámina depositada se separe del sustrato.

#### 2.2.4. Determinación de los espesores

A lo largo de este trabajo se han utilizado diferentes métodos para el control de los espesores. El control puede realizarse durante la deposición (*in situ*) o una vez la lámina haya sido extraída de la cámara de vacío (*ex situ*). Los métodos utilizados se describen en detalle a continuación.

---

\* El tipo de rejilla se corresponde con el número de periodos (barra + hueco) por pulgada.

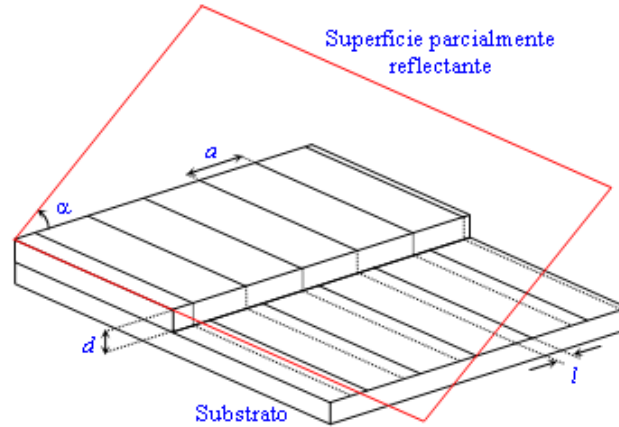
#### 2.2.4.1. Microbalanzas de cuarzo

Sirven para medir, en tiempo real, el espesor acumulado y la velocidad de deposición, durante la deposición de la lámina. El cuarzo tiene propiedades piezoeléctricas, de forma que al aplicar una tensión entre ambas caras se produce una deformación del cristal. Dependiendo de su geometría, tendrá diversos modos de oscilación; uno de ellos, habitualmente el fundamental, se utilizará como referencia en el circuito de un oscilador. Al depositar una lámina sobre el cuarzo se produce una disminución de su frecuencia de resonancia, que está relacionada con el espesor depositado. Para poder obtener el espesor depositado, éste debe ser mucho menor que el espesor del cuarzo; o lo que es lo mismo, que la variación producida en la frecuencia sea muy pequeña.

Para convertir la variación de la frecuencia en la deposición de una lámina en su espesor, es necesario conocer algunas de sus propiedades, entre ellas la densidad. La densidad de la lámina no es fácil de conocer con exactitud, ya que, en muchos casos, la densidad de un material en lámina delgada es inferior a la del material masivo. Por ello es conveniente hacer alguna calibración de la medida dada por la microbalanza mediante la medida directa del espesor de alguna lámina del material de interés. El espesor depositado en el sustrato puede determinarse mediante diferentes métodos. En este trabajo ese espesor se ha calculado utilizando la interferometría de Tolansky, que se describe a continuación.

#### 2.2.4.2. Interferometría de Tolansky

La interferometría de Tolansky<sup>6</sup> permite la determinación *ex situ* de los espesores a partir del patrón interferencial que se produce al iluminar una cuña de aire entre dos superficies reflectantes. Para ello es necesario que exista un escalón abrupto en la lámina depositada. Sobre las muestras se deposita una lámina de un metal reflectante con el fin de tener las mismas constantes ópticas a ambos lados del escalón. En este trabajo, las muestras fueron recubiertas con aluminio. En la figura 2.10 se representa un esquema de este método. Un vidrio plano y el sustrato donde se ha formado el escalón se ponen en contacto de forma que aparezca una cuña de aire. El vidrio plano tiene un recubrimiento parcialmente reflectante que permite el paso de una parte de la luz. Al iluminar desde el infinito con luz monocromática, aparece un patrón de franjas como el que se muestra en la figura 2.10.



**Figura 2.10.** Esquema de las franjas interferenciales que aparecen al iluminar una cuña de aire formada entre una superficie plana parcialmente reflectante y la muestra donde se ha formado el escalón. El ángulo que forman ambas superficies es  $\alpha$  (que se ha exagerado para su mejor comprensión) y  $d$  es el espesor que se quiere calcular.

Debido al cambio brusco de espesores en el escalón se produce un desplazamiento en las franjas, verificándose:

$$d = \frac{l}{a} \frac{\lambda}{2} \quad (2.2)$$

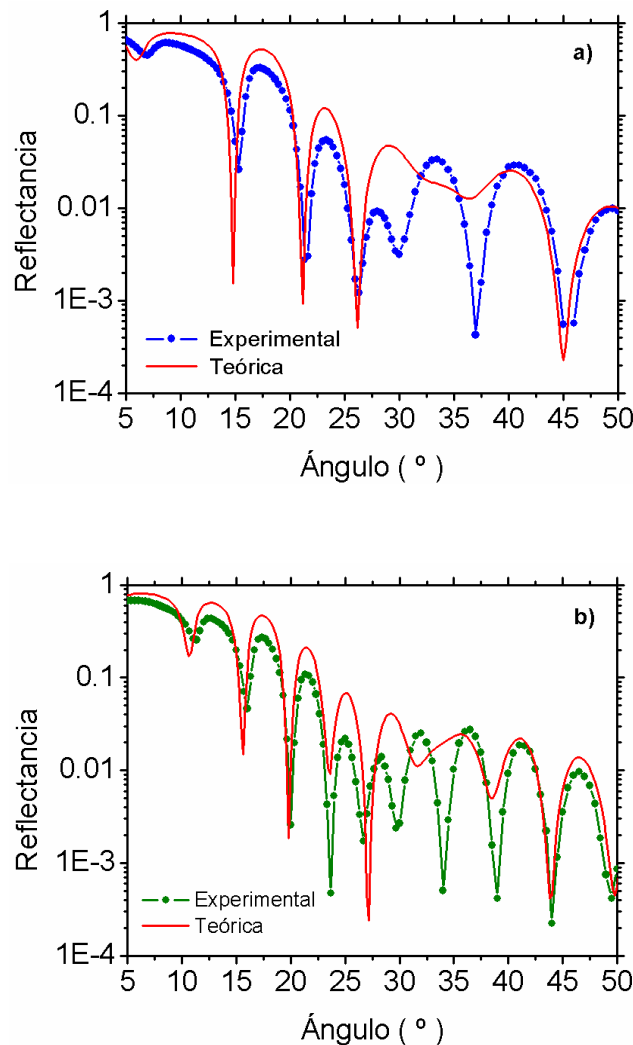
De esta forma se puede obtener el espesor  $d$  de la lámina depositada con error estimado de  $\pm 2$  nm.

Para la iluminación se ha utilizado una lámpara de sodio ( $\lambda = 589.3$  nm). Para las medidas de transmitancia, debido al reducido tamaño de los sustratos utilizados, fue necesario el uso de un testigo de vidrio sobre el que se deposita el mismo espesor que sobre el sustrato. Para formar el escalón se coloca en un lado del sustrato o del testigo de vidrio una hoja metálica a modo de máscara. Para la realización de este método es necesaria la exposición de las muestras a la atmósfera, por lo que no será muy adecuado en el caso de que los materiales sean muy reactivos.

#### 2.2.4.3. Reflectancia en función del ángulo

El espesor de las láminas depositadas se puede determinar a partir de medidas de reflectancia en función del ángulo. La interferencia entre la luz reflejada en la intercara entre la lámina y el sustrato y la luz reflejada en la intercara entre la lámina y el vacío da lugar a una estructura de máximos y mínimos en función del ángulo de incidencia, de la cual se puede extraer el valor del espesor de la lámina, lo que se conoce como método

Kiessig (figura 2.11). La posición de los máximos y mínimos de la curva está relacionada con el espesor de la lámina depositada. En la página *web* del CXRO<sup>7</sup> hay una aplicación que permite calcular, dadas una o varias láminas, la curva de su reflectancia en función del ángulo para una energía fija y para cada espesor. El espesor buscado lo obtendremos comparando las curvas experimentales con las teóricas. Este método tiene la limitación de que el cálculo teórico de la reflectancia implica un buen conocimiento de las constantes ópticas del material en las energías de trabajo, lo que no siempre será posible. Esta técnica se utilizó en las líneas de haz de ELETTRA y ALS, dado que disponen de radiación de energía adecuada y sistemas automatizados de giro de muestra y detector que permiten una rápida determinación de las franjas de Kiessig.



**Figura 2.11.** Reflectancia en función del ángulo para **a)** 86 nm de magnesio y **b)** 159 nm de magnesio, con 25 nm de aluminio en ambas caras. Las medidas fueron realizadas en 48.6 eV en la línea 6.3.2 del sincrotrón ALS.

### 2.2.5. Determinación de la densidad

En la caracterización óptica de los materiales en el EUV y rayos X, las constantes ópticas dependen de la densidad del material, por lo que es necesario conocerla. Las propiedades características de un material en lámina delgada pueden diferir de las propiedades del material masivo. El origen de estas diferencias está en la naturaleza del enlace, la microestructura y la morfología de las láminas delgadas, derivadas de la técnica de deposición utilizada. Como ya hemos mencionado anteriormente, en general la densidad de un material en lámina delgada difiere ligeramente de la del mismo material en forma masiva.

En este trabajo hemos determinado la densidad de diferentes materiales en lámina delgada utilizando un procedimiento basado en la medida del peso de la lámina y de su superficie y espesor. El procedimiento ha sido el siguiente: se cubre parcialmente un sustrato de vidrio con un trozo de papel de aluminio, que se ha pesado previamente, sobre el que se deposita una lámina delgada del material cuya densidad se quiere calcular.

En este trabajo hemos determinado la densidad de diferentes materiales en lámina delgada utilizando un procedimiento basado en la medida del peso de la lámina y de su superficie y espesor. El procedimiento ha sido el siguiente: se cubre parcialmente un sustrato de vidrio con un trozo de papel de aluminio, que se ha pesado previamente, sobre el que se deposita una lámina delgada del material cuya densidad se quiere calcular. La masa de la lámina depositada se obtiene a partir del aumento de peso del papel de aluminio tras la deposición de la lámina. Por otra parte se mide el volumen de la lámina. Su área se obtiene midiendo con un comparador óptico la sombra que deja la lámina de aluminio sobre la pieza de vidrio; esa sombra tiene forma rectangular. El espesor de la lámina se mide por interferometría de Tolansky, descrita en la sección 2.2.4.2. Para ello se utilizan los escalones de los límites de la sombra que había dejado la lámina de Al sobre el vidrio. La incertidumbre en la medida del peso es de  $\pm 0.01$  mg.

## Referencias

- <sup>1</sup> L. Pasquali, A. De Luisa, S. Nannarone, “The UHV Experimental Chamber For Optical Measurements (Reflectivity and Absorption) and Angle Resolved Photoemission of the BEAR Beamline at ELETTRA”, T. Warwick, J. Arthur, H.A. Padmore, J. Stöhr, eds., *AIP Conference Proceedings* **705**, 1142-1145 (2004).
- <sup>2</sup> S. Nannarone, F. Borgatti, A. De Luisa, B. P. Doyle, G. C. Gazzadi, A. Giglia, P. Finetti, N. Mahne, L. Pasquali, M. Pedio, G. Selvaggi, G. Naletto, M. G. Pelizzo, G. Tondello, “The Bear beamline at ELETTRA”, T. Warwick, J. Arthur, H. A. Padmore, J. Stöhr, eds., *AIP Conference Proceedings* **705**, 450-453 (2004).
- <sup>3</sup> J. H. Underwood, E. M. Gullikson, “High-resolution, high-flux, user friendly VLS beamline at the ALS for the 50-1300 eV energy region”, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **92**, 265-272 (1998).
- <sup>4</sup> E. M. Gullikson, S. Mrowka, B. B. Kaufmann, “Recent development in EUV reflectometry at the Advanced Light Source”, in *Emerging Lithographic Technologies V*, E. A. Dobisz eds., *Proc. SPIE* **4343**, 363-373 (2001).
- <sup>5</sup> R. Verucchi, S. Nannarone, “Triode electron bombardment evaporation source for ultrahigh vacuum thin film deposition”, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3444-3450 (2000).
- <sup>6</sup> S. Tolansky, *Multiple-Beam Interferometry of surfaces and films* (Oxford University Press, Londres, 1948)
- <sup>7</sup> <http://www-cxro.lbl.gov/>.



## Capítulo 3

### **Reflectancia y transmitancia de una multicapa. Determinación de las constantes ópticas a partir de medidas de transmitancia.**

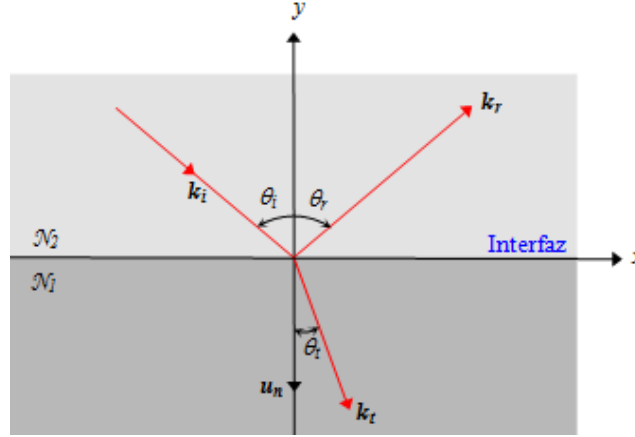
Las constantes ópticas de un material pueden determinarse utilizando diferentes métodos, en función de las cantidades experimentales determinadas. Uno de los objetivos de este trabajo es el cálculo de las constantes ópticas de diferentes materiales en lámina delgada utilizando medidas de transmitancia. En este capítulo comenzaremos con las ecuaciones que intervienen en el cálculo de la reflectancia y la transmitancia de una lámina delgada y de una multicapa. A continuación, describiremos el método utilizado para la determinación del coeficiente de extinción  $k$  y del índice de refracción  $n$  a través de medidas transmitancia.

#### **3.1. Reflectancia y transmitancia**

En este apartado comenzaremos analizando dos de los fenómenos que experimenta la radiación al incidir en la superficie de separación (o interfaz) entre dos medios: la reflexión y la refracción. A continuación introduciremos los conceptos de reflectancia y transmitancia, las calcularemos para una lámina delgada y generalizaremos el resultado obtenido para el caso de una multicapa.

### 3.1.1. Ondas en la superficie de separación entre dos medios

Cuando una onda plana incide sobre la interfaz entre dos medios, se divide en una onda plana reflejada y una onda plana transmitida. En la figura 3.1 se muestra un esquema de este fenómeno.



**Figura 3.1.** Onda plana incidente en la frontera entre dos medios homogéneos e isótropos.

Supongamos que una onda plana monocromática,  $E_i(\mathbf{r}, t)$ , incide con un ángulo de incidencia  $\theta_i$  en la interfaz entre dos medios de índices de refracción complejos  $\mathcal{N}_2 = n_2 + ik_2$  y  $\mathcal{N}_1 = n_1 + ik_1$ . El ángulo de incidencia se define como el ángulo que forma el vector de onda de la onda incidente  $\mathbf{k}_i$  con la normal a la interfaz  $\mathbf{u}_n$ . Las ondas incidente  $E_i(\mathbf{r}, t)$ , reflejada  $E_r(\mathbf{r}, t)$  y transmitida  $E_t(\mathbf{r}, t)$  las podemos escribir como:

$$E_i(\mathbf{r}, t) = A \exp[i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3.1)$$

$$E_r(\mathbf{r}, t) = R \exp[i(\mathbf{k}_r \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3.2)$$

$$E_t(\mathbf{r}, t) = T \exp[i(\mathbf{k}_t \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3.3)$$

donde  $A$ ,  $R$  y  $T$  son las amplitudes de las ondas incidente, reflejada y transmitida respectivamente. La reflexión y la transmisión modifican la amplitud compleja incidente, tanto en módulo como en fase. La existencia de condiciones de contorno en la interfaz, que deben satisfacerse en cualquier instante de tiempo y en todos los puntos de la misma, implica que en ella las variaciones espaciales y temporales de todos los campos deben ser las mismas, verificándose que:

$$\left[ (\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \right]_{y=0} = \left[ (\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}) \right]_{y=0} = \left[ (\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}) \right]_{y=0} \quad (3.4)$$

Por lo tanto, los tres vectores de onda deben estar en un mismo plano. Si nos fijamos en la figura 3.1, podemos expresar la ecuación (3.4) de la siguiente forma:

$$k_i \sin \theta_i = k_r \sin \theta_r = k_t \sin \theta_t \quad (3.5)$$

Como la onda incidente y la onda reflejada se encuentran en el mismo medio,  $k_i = k_r$ . De la ecuación (3.5) obtenemos la ley de reflexión:

$$\theta_i = \theta_r \quad (3.6)$$

Como  $k_i = \frac{\omega_i}{c} \mathcal{N}_2$ ,  $k_t = \frac{\omega_t}{c} \mathcal{N}_1$  y  $\omega_i = \omega_t$ , de la (3.5) obtenemos la ley de refracción o ley de Snell:

$$\mathcal{N}_2 \sin \theta_i = \mathcal{N}_1 \sin \theta_t \quad (3.7)$$

### 3.1.2. Fórmulas de Fresnel

Una vez encontrada la relación que existe entre las fases de las ondas incidente, reflejada y transmitida en la interfaz entre dos medios, vamos a buscar la relación que existe entre las amplitudes  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{T}$ . Supongamos que los dos medios son homogéneos e isotrópicos y no magnéticos, y que por lo tanto sus permeabilidades magnéticas  $\tilde{\mu}$  son iguales a la unidad. Las condiciones de contorno de los campos exigen la continuidad de las componentes normales de  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{B}$  y de las componentes tangenciales de  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  en la interfaz entre los dos medios. Aplicando estas condiciones obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

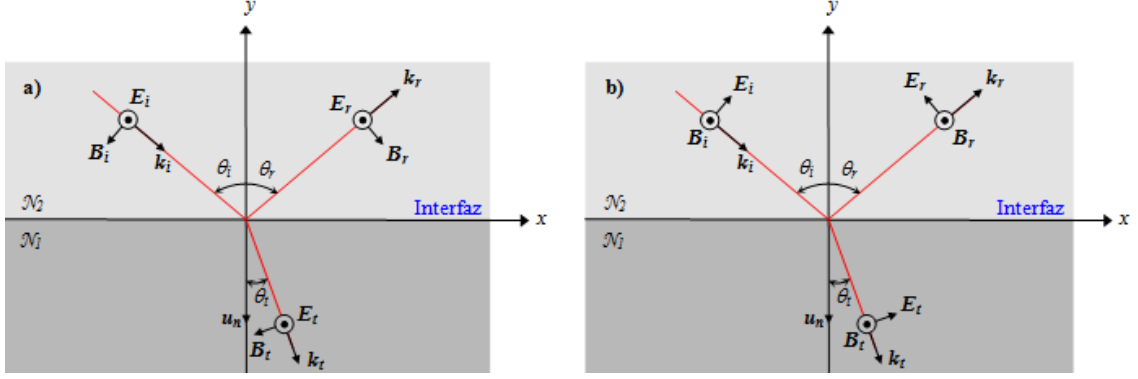
$$\left[ \tilde{\epsilon}_2 (\mathbf{A} + \mathbf{R}) - \tilde{\epsilon}_1 \mathbf{T} \right] \cdot \mathbf{u}_n = 0 \quad (3.8)$$

$$[\mathbf{k}_i \times \mathbf{A} + \mathbf{k}_r \times \mathbf{R} - \mathbf{k}_t \times \mathbf{T}] \cdot \mathbf{u}_n = 0 \quad (3.9)$$

$$(\mathbf{A} + \mathbf{R} - \mathbf{T}) \times \mathbf{u}_n = 0 \quad (3.10)$$

$$(\mathbf{k}_i \times \mathbf{A} + \mathbf{k}_r \times \mathbf{R} - \mathbf{k}_t \times \mathbf{T}) \times \mathbf{u}_n = 0 \quad (3.11)$$

Al aplicar las condiciones de contorno es conveniente considerar de forma independiente las componentes paralelas (que denotaremos con el subíndice  $\parallel$ ) y perpendiculares (que denotaremos con el subíndice  $\perp$ ) al plano de incidencia de los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ .



**Figura 3.2.** Onda incidente con el campo eléctrico **a)** normal al plano de incidencia y **b)** contenido en el plano de incidencia.

Primero consideraremos que el campo eléctrico de la onda incidente es perpendicular al plano de incidencia, como se muestra en la figura 3.2.a). De las ecuaciones (3.10) y (3.11) obtenemos:

$$A_{\perp} + R_{\perp} - T_{\perp} = 0 \quad (3.12)$$

$$\mathcal{N}_2 (A_{\perp} - R_{\perp}) \cos \theta_i - \mathcal{N}_1 T_{\perp} \cos \theta_t = 0 \quad (3.13)$$

Combinando estas ecuaciones, obtenemos dos de las denominadas fórmulas de Fresnel:

$$r^s = \frac{R_{\perp}}{A_{\perp}} = \frac{\mathcal{N}_2 \cos \theta_i - \mathcal{N}_1 \cos \theta_t}{\mathcal{N}_2 \cos \theta_i + \mathcal{N}_1 \cos \theta_t} \quad (3.14)$$

$$t^s = \frac{T_{\perp}}{A_{\perp}} = \frac{2\mathcal{N}_2 \cos \theta_i}{\mathcal{N}_2 \cos \theta_i + \mathcal{N}_1 \cos \theta_t} \quad (3.15)$$

A continuación consideremos el caso en que el campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia (figura 3.2.b)). De las ecuaciones (3.10) y (3.11) obtenemos:

$$(A_{\parallel} - R_{\parallel})\cos\theta_i - T_{\parallel}\cos\theta_t = 0 \quad (3.16)$$

$$\mathcal{N}_2(A_{\parallel} + R_{\parallel}) - \mathcal{N}_1 T_{\parallel} = 0 \quad (3.17)$$

Combinando estas ecuaciones obtenemos dos nuevas fórmulas de Fresnel:

$$r^p = \frac{R_{\parallel}}{A_{\parallel}} = \frac{\mathcal{N}_1 \cos\theta_i - \mathcal{N}_2 \cos\theta_t}{\mathcal{N}_2 \cos\theta_i + \mathcal{N}_1 \cos\theta_t} \quad (3.18)$$

$$t^p = \frac{T_{\parallel}}{A_{\parallel}} = \frac{2\mathcal{N}_2 \cos\theta_i}{\mathcal{N}_2 \cos\theta_i + \mathcal{N}_1 \cos\theta_t} \quad (3.19)$$

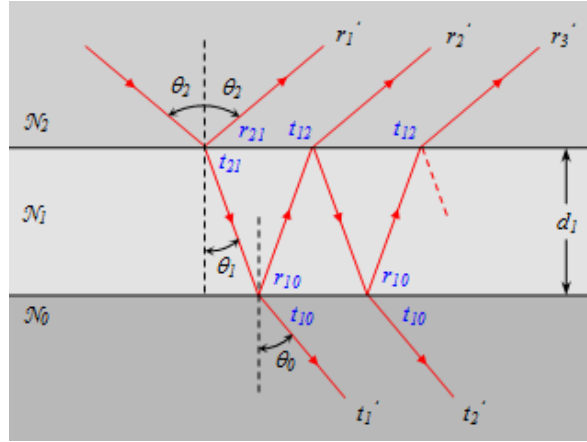
$r^s$  y  $r^p$  son los coeficientes de reflexión para la amplitud y  $t^s$  y  $t^p$  los coeficientes de transmisión para la amplitud. Las expresiones 3.14, 3.15, 3.18 y 3.19 se han obtenido con el criterio de signos de los campos que corresponde a la figura 3.2. Otros posibles criterios de signos dan como resultado algún cambio de signo en estas expresiones, que no tienen repercusión en el cálculo.

Como cualquier forma de luz se puede representar mediante la superposición de dos ondas con polarizaciones lineales perpendiculares; **Error! Marcador no definido.**, tratar de forma independiente las componentes paralelas y perpendiculares de los campos no supone ninguna restricción.

### 3.1.3. Coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de una lámina delgada

Vamos a calcular los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de una lámina delgada de índice de refracción  $\mathcal{N}_l$  y espesor  $d_l$  inmersa en dos medios semi-infinitos de índices  $\mathcal{N}_0$  y  $\mathcal{N}_2$ . En la figura 3.3 se puede ver un esquema de las reflexiones múltiples que se producen en el interior de la lámina delgada cuando una onda plana incide sobre ella con un ángulo de incidencia  $\theta_2$ .  $\theta_l$  y  $\theta_0$  son los ángulos que forman los rayos en el interior de la lámina y en el medio de salida, respectivamente, con la normal a las interfaces. Cuando el material es absorbente  $\theta_l$  representa una magnitud compleja

que, aunque carezca de un significado intuitivo, formalmente permite que se sigan cumpliendo las expresiones presentadas hasta el momento.



**Figura 3.3.** Esquema de las reflexiones múltiples que se producen en el interior de una lámina delgada de espesor  $d_1$  e índice de refracción  $\mathcal{N}_1$ , que se encuentra inmersa entre dos medios de índices de refracción  $\mathcal{N}_0$  y  $\mathcal{N}_2$ .

$r_{ij}$  y  $t_{ij}$  son los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud, respectivamente, en la interfaz entre los medios de índices de refracción  $\mathcal{N}_i$  y  $\mathcal{N}_j$ . Se puede calcular el coeficiente de reflexión para la amplitud de la lámina de índice de refracción  $\mathcal{N}_1$  situada entre los medios de índices de refracción  $\mathcal{N}_2$  y  $\mathcal{N}_0$  como la suma de los coeficientes de reflexión para la amplitud de los infinitos rayos que se reflejan sucesivamente entre las interfaces de la lámina:

$$r_1' = \sum_{N=1}^{\infty} r_N' = r_{21} + t_{21}r_{10}t_{12}e^{2i\beta_1} + t_{21}r_{10}t_{12}e^{2i\beta_1}(r_{12}r_{10}e^{2i\beta_1}) + \dots \quad (3.20)$$

donde  $\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathcal{N}_1 d_1 \cos \theta_1$ . El subíndice “1” de  $r_1$  indica que estamos considerando el caso de una sola lámina (si hubiese dos láminas, el coeficiente de reflexión para la amplitud se denotaría como  $r_2$ , y así sucesivamente). La igualdad (3.20) la podemos expresar de la siguiente forma:

$$r_1 = r_{21} + r_2' + r_2'x + r_2'x^2 + \dots \quad (3.21)$$

donde hemos definido  $x = r_{12}r_{10}e^{2i\beta_1}$ . Como  $|x| < 1$ , la suma de la serie anterior es:

$$\sum_{n=0}^{\infty} ax^n = \frac{a}{1-x} \quad (3.22)$$

Considerando además que  $r_{21} = -r_{12}$  y  $t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2$ , obtenemos:

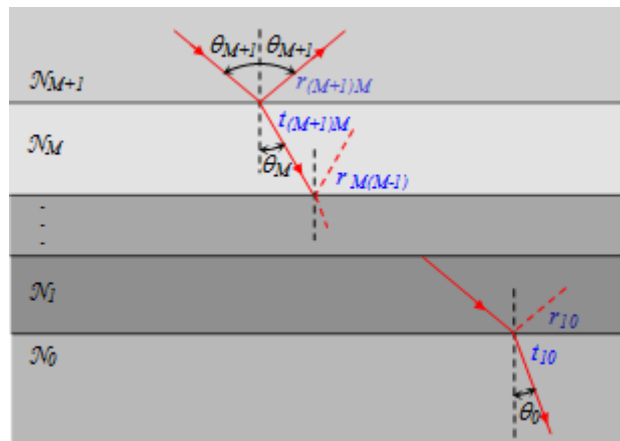
$$r_1 = \frac{r_{21} + r_{10}e^{2i\beta}}{1 + r_{10}r_{21}e^{2i\beta}} \quad (3.23)$$

De forma análoga se puede calcular el coeficiente de transmisión para la amplitud de la lámina delgada:

$$t_1 = \frac{t_{10}t_{21}e^{i\beta}}{1 + r_{10}r_{21}e^{2i\beta}} \quad (3.24)$$

#### 3.1.4. Reflectancia y transmitancia de una multicapa

A continuación vamos a generalizar el cálculo de los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de una lámina delgada al de una multicapa con  $M$  láminas, como la que se muestra en la figura 3.4. Cuando el material es absorbente los parámetros  $\theta_1, \dots, \theta_M$  representan magnitudes complejas.



**Figura 3.4.** Esquema de los coeficientes de reflectancia y transmitancia en amplitud en una multicapa de  $M$  láminas.

El procedimiento consiste en ir calculando los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud para cada lámina, al igual que hicimos en la sección anterior, comenzando por la lámina más profunda, hasta obtener los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de la multicapa ( $r_M$  y  $t_M$ ). Comenzamos calculando los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud para la lámina de índice de refracción  $\mathcal{N}_l$  inmersa en dos medios de índices de refracción  $\mathcal{N}_0$  y  $\mathcal{N}_2$  ( $r_l$  y  $t_l$  obtenidos en la sección anterior). A continuación haremos lo mismo para la lámina de índice  $\mathcal{N}_2$  inmersa en dos medios de índices  $\mathcal{N}_0$  y  $\mathcal{N}_3$ , donde los coeficientes  $r_{2l}$  y  $t_{2l}$  se sustituyen por los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de la lámina anterior (en este caso,  $r_l$  y  $t_l$ ), y se obtiene  $r_2$  y  $t_2$ . Repitiendo este proceso, podemos simplificar la multicapa a una lámina de índice  $\mathcal{N}_M$  inmersa en dos medios de índices  $\mathcal{N}_0$  y  $\mathcal{N}_{M+1}$ , donde coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud en la intercara inferior son  $r_{M-1}$  y  $t_{M-1}$ . Los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de cada lámina vendrán dadas por:

$$r_j = \frac{r_{(j+1)j} + r_{j-1}e^{2i\beta_j}}{1 + r_{j-1}r_{(j+1)j}e^{2i\beta_j}} \quad (3.25)$$

$$t_j = \frac{t_{j-1}t_{(j+1)j}e^{i\beta_j}}{1 + r_{j-1}r_{(j+1)j}e^{2i\beta_j}} \quad (3.26)$$

donde  $\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \mathcal{N}_j d_j \cos \theta_j$ , con  $j = 1, \dots, M$ .

Una vez obtenidos los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de una multicapa, se calculará su reflectancia y su transmitancia.

### 3.1.5. Reflectancia y transmitancia de una multicapa

A continuación estudiaremos cómo se divide la energía del campo incidente entre el campo reflejado y el campo transmitido. La potencia por unidad de área que atraviesa una superficie viene dada por  $\mathbf{S}$ , el vector de Poynting:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \quad (3.27)$$



Se define la densidad de flujo radiante o irradiancia,  $I$ , como la energía media que atraviesa una unidad de área en una unidad de tiempo:

$$I = \langle S \rangle_t = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\tilde{\epsilon}} E^2 = \frac{c\mathcal{N}}{8\pi} E^2 \quad (3.28)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\tilde{\epsilon}$  la constante dieléctrica, y donde hemos supuesto que el medio es no magnético ( $\tilde{\mu} = 1$ ).

Por lo tanto, la energía por unidad de tiempo de la onda incidente  $J_i$  que incide en un área  $a$  de la interfaz entre dos medios (figura 3.1) es:

$$J_i = I_i a \cos \theta_i = \frac{c\mathcal{N}_{M+1}}{8\pi} |A|^2 a \cos \theta_{M+1} \quad (3.29)$$

De forma análoga, las energías de la onda reflejada  $J_r$  y de la onda refractada  $J_t$  por unidad de tiempo que se refleja y que se transmite un área  $a$  de la interfaz son:

$$J_r = I_r a \cos \theta_r = \frac{c\mathcal{N}_{M+1}}{8\pi} |R|^2 a \cos \theta_{M+1} \quad (3.30)$$

$$J_t = I_t a \cos \theta_t = \frac{c\mathcal{N}_0}{8\pi} |T|^2 a \cos \theta_0 \quad (3.31)$$

La reflectancia  $\mathcal{R}$  se define como el cociente entre el flujo de energía reflejado y el flujo de energía incidente:

$$\mathcal{R} = \frac{J_r}{J_i} = \frac{|R|^2}{|A|^2} = |r_M|^2 \quad (3.32)$$

Del mismo modo, se define la transmitancia  $\mathcal{T}$  como el cociente entre el flujo de energía transmitido y el flujo de energía incidente:

$$\mathcal{T} = \frac{J_t}{J_i} = \frac{\mathcal{N}_0 \cos \theta_0}{\mathcal{N}_{M+1} \cos \theta_{M+1}} \frac{|T|^2}{|A|^2} = \frac{\mathcal{N}_0 \cos \theta_0}{\mathcal{N}_{M+1} \cos \theta_{M+1}} |t_M|^2 \quad (3.33)$$

Dado que la reflectancia y la transmitancia dependen de la polarización de la onda incidente, es conveniente expresarlas tratando de forma independiente sus componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia:

$$\mathcal{R}_{p,s} = |r_M^{p,s}|^2 \quad (3.34)$$

$$\mathcal{T}_{p,s} = \frac{\mathcal{N}_0 \cos \theta_0}{\mathcal{N}_{M+1} \cos \theta_{M+1}} |t_M^{p,s}|^2 \quad (3.35)$$

Como ya hemos mencionado anteriormente, en un caso general el campo eléctrico de la radiación incidente tiene una componente en el plano de incidencia y otra en un plano perpendicular a éste. Se define el grado de polarización  $p$  de la radiación incidente como:

$$p = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} \quad (3.36)$$

donde  $I_p$  e  $I_s$  son las irradiancias de la onda incidente con el campo eléctrico paralelo y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente. Si  $I_p = 0$ , es decir no existe componente del campo paralela al plano de incidencia,  $p = -1$ ; mientras que si el campo no tiene componente perpendicular al plano de incidencia,  $I_s = 0$ , entonces  $p = 1$ . Por lo tanto,  $-1 \leq p \leq 1$ . La reflectancia y la transmitancia para radiación incidente con cualquier polarización las podemos expresar en función del parámetro  $p$  de la siguiente forma:

$$\mathcal{R} = \frac{1+p}{2} \mathcal{R}_p + \frac{1-p}{2} \mathcal{R}_s \quad (3.37)$$

$$\mathcal{T} = \frac{1+p}{2} \mathcal{T}_p + \frac{1-p}{2} \mathcal{T}_s \quad (3.38)$$

### 3.2. Determinación de las constantes ópticas a partir de medidas de transmitancia

En la literatura existen muchos métodos para determinar las constantes ópticas, cuya principal diferencia son las cantidades medidas de forma experimental. Algunos de estos métodos son los que utilizan medidas de transmitancia o reflectancia y los que utilizan medidas de elipsometría. Como ya mencionamos anteriormente, la principal característica de los materiales en el FUV/EUV es su gran absorción, lo que dificulta el desarrollo de polarizadores eficientes y complica la utilización de métodos elipsométricos en este intervalo. Debido a esto, los métodos más habituales para la determinación de las constantes ópticas en el FUV/EUV son los que utilizan medidas de reflectancia y transmitancia. En este trabajo nos centraremos en la determinación de constantes ópticas a partir de medidas de transmitancia.

La existencia de fuentes de radiación intensas y continuas en un intervalo espectral ancho, como las instalaciones sincrotrón, hacen posible la determinación de las constantes ópticas de diferentes materiales utilizando métodos basados en medidas de transmitancia. Las medidas de transmitancia suelen depender menos de la rugosidad y de la contaminación de las muestras que las medidas de reflectancia. Un inconveniente de este método es la dificultad de disponer de sustratos transparentes debido a la gran absorción de los materiales en nuestro rango espectral de trabajo, lo que nos obliga a utilizar sustratos en lámina delgada como los descritos en la sección 2.2.3.

Las constantes ópticas presentadas en esta tesis se han obtenido utilizando medidas de transmitancia. El coeficiente de extinción  $k$  se obtuvo directamente de las medidas de transmitancia de láminas de diferentes espesores. Los sustratos sobre los que se depositaron las diferentes láminas se caracterizaron previamente. A partir del conjunto de valores de  $k$  obtenido se calculó el índice de refracción  $n$  utilizando las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig<sup>1</sup>. A continuación describiremos este procedimiento con más detalle.

#### 3.2.1. Determinación del coeficiente de extinción $k$

Supongamos que queremos determinar el coeficiente de extinción de un material de índice de refracción complejo  $\mathcal{N}_L = n_L + ik_L$  en una longitud de onda  $\lambda$ . Para ello depositamos sucesivamente varias láminas de espesores  $d_L^i$  sobre un sustrato de

espesor  $d_S$  e índice de refracción complejo  $\mathcal{N}_S = n_S + ik_S$ . Una vez medida la transmitancia del sustrato  $\mathcal{T}_S$ , se medirán las transmitancias del conjunto lámina + sustrato  $\mathcal{T}_{SL}^i$  después de cada deposición, según el procedimiento expuesto en la sección 2.1.2. Nuestro objetivo es obtener  $k_L$  a partir de esas medidas. Con el fin de simplificar el cálculo para la determinación de  $k_L$ , vamos a suponer que la reflectancia no depende del espesor de la lámina. Haciendo esta suposición podremos afirmar lo siguiente:

$$I_t^i \approx (I_0 - I_r) e^{-\alpha_L d_L^i} e^{-\alpha_S d_S}; \quad \alpha_p = \frac{4\pi k_p}{\lambda}, \text{ con } p = L, S \quad (3.39)$$

donde  $I_0$ ,  $I_t^i$  e  $I_r$  son las intensidades de las ondas incidente, transmitida y reflejada, respectivamente, y  $\alpha_L$  y  $\alpha_S$  el coeficiente de absorción de la lámina y del sustrato, respectivamente. Por lo tanto, la transmitancia de la lámina de espesor  $d_L^i$  junto con el sustrato será:

$$\mathcal{T}_{SL}^i = \frac{I_t^i}{I_0} \approx \left(1 - \frac{I_r}{I_0}\right) e^{-\alpha_L d_L^i} e^{-\alpha_S d_S} = (1 - \mathcal{R}_{SL}) e^{-\alpha_L d_L^i} e^{-\alpha_S d_S} \quad (3.40)$$

donde  $\mathcal{R}_{SL}$  es la reflectancia del conjunto lámina + sustrato. De forma análoga, la transmitancia del sustrato es:

$$\mathcal{T}_S \approx (1 - \mathcal{R}_S) e^{-\alpha_S d_S} \quad (3.41)$$

Normalizando las transmitancias de las láminas con el sustrato a la transmitancia del sustrato obtenemos:

$$\frac{\mathcal{T}_{SL}^i}{\mathcal{T}_S} \approx \frac{(1 - \mathcal{R}_{SL})}{(1 - \mathcal{R}_S)} e^{-\alpha_L d_L^i} \approx A e^{-\frac{4\pi k_L}{\lambda} d_L^i} \quad (3.42)$$

Teniendo en cuenta la hipótesis hecha más arriba de que la reflectancia no depende del espesor de la lámina, en la ecuación (3.42) se ha sustituido el cociente con reflectancias por la constante  $A$ . Calculando el logaritmo de la expresión anterior:

$$\ln\left(\frac{\mathcal{T}_{SL}^i}{\mathcal{T}_S}\right) \approx A' - \frac{4\pi k_L}{\lambda} d_L^i \quad (3.43)$$

Si representamos  $\ln(\mathcal{T}_{SL}^i/\mathcal{T}_S)$  frente a los espesores  $d_L^i$  podemos obtener  $k_L$  a través de la pendiente de la recta que mejor ajuste los datos experimentales.

Veamos la influencia de posibles contaminantes. Supongamos que existe una lámina de espesor  $d_{CHO}$  de algún contaminante, como por ejemplo un óxido o un hidrocarburo, sobre la superficie de la muestra del material y vamos a ver qué efecto tiene en la determinación de su coeficiente de extinción. Con la misma hipótesis sobre la reflectancia, la ecuación (3.40) se modifica de la siguiente forma:

$$\mathcal{T}_{SLCHO}^i \approx (1 - \mathcal{R}_{SLCHO}) e^{-\alpha_L d_L^i} e^{-\alpha_S d_S} e^{-\alpha_{CHO} d_{CHO}} \quad (3.44)$$

donde  $\mathcal{R}_{SLCHO}$  es la reflectancia del conjunto lámina de contaminante + lámina + substrato. Por lo tanto:

$$\frac{\mathcal{T}_{SLCHO}^i}{\mathcal{T}_S} \approx \frac{(1 - \mathcal{R}_{SLCHO})}{(1 - \mathcal{R}_S)} e^{-\alpha_{CHO} d_{CHO}} e^{-\alpha_L d_L^i} = A'' e^{-\frac{4\pi k_{CHO}}{\lambda} d_{CHO}} e^{-\frac{4\pi k_L}{\lambda} d_L^i} \quad (3.45)$$

$$\ln\left(\frac{\mathcal{T}_{SLCHO}^i}{\mathcal{T}_S}\right) \approx A''' - \frac{4\pi k_{CHO}}{\lambda} d_{CHO} - \frac{4\pi k_L}{\lambda} d_L^i \quad (3.46)$$

Si suponemos que el espesor de la capa contaminante es el mismo para todas las láminas, el término debido a la contaminación que aparece en la ecuación (3.46) no modifica la pendiente de las curvas obtenidas al representar  $\ln(\mathcal{T}_{SLCHO}^i/\mathcal{T}_S)$  frente a los espesores de las láminas  $d_L^i$ , y por lo tanto no influye en los valores de  $k_L$  determinados. Cuando el espesor o la naturaleza del contaminante varíen de una muestra a otra, ya no se podrá despreciar su efecto en el cálculo de  $k$ . Además del caso sencillo descrito para un contaminante que forma una lámina superficial, en el caso de que el contaminante

estuviera presente en todo el volumen de la muestra, el valor de  $k$  obtenido resultaría alterado.

### 3.2.2. Determinación del índice de refracción $n$

La parte real  $n$  y la parte imaginaria  $k$  de índice de refracción complejo están relacionadas a través de las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig<sup>1</sup> de la siguiente forma:

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' k(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (3.47)$$

$$k(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(E') - 1}{E'^2 - E^2} dE' \quad (3.48)$$

donde  $E = hc/\lambda$  es la energía de los fotones incidentes y  $P$  el valor principal de Cauchy. Nosotros utilizaremos la ecuación (3.47) para obtener  $n$  a partir de los valores obtenidos para  $k$  a través del procedimiento descrito en la sección anterior. Si nos fijamos en la ecuación (3.47) vemos que para calcular  $n$  en una energía determinada es necesario conocer  $k$  en todo el espectro electromagnético. Como es muy difícil, si no imposible, obtener todos los valores de  $k$  a partir de un único experimento, normalmente tendremos que completar los datos experimentales con valores que estén disponibles en la literatura y mediante extrapolaciones. Debido a esto, surge la necesidad de buscar un método para evaluar la congruencia de los datos utilizados en las relaciones de dispersión. Este método de evaluación serán las reglas de suma. Una de ellas es la llamada regla  $f^2$ , en donde se define el número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a las propiedades ópticas hasta una energía  $E$  como:

$$n_{\text{eff}}(E) = \frac{4\varepsilon_0 m}{\pi N_{\text{at}} e^2 h^2} \int_0^E E' k(E') dE' \quad (3.49)$$

donde  $N_{\text{at}}$  es la densidad de átomos,  $e$  la carga del electrón,  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío,  $m$  la masa del electrón y  $h$  la constante de Planck. En el límite de energía infinita, el número efectivo de electrones debe converger al número atómico  $Z$ . Si tenemos en

cuenta la corrección relativista en los factores de *scattering*<sup>5</sup>, el número efectivo de electrones debe converger al número atómico reducido  $Z^*$ :

$$Z^* = Z - \Delta, \quad \Delta \approx \left( \frac{Z}{82.5} \right)^{2.37} \quad (3.50)$$

La ecuación (3.49) sólo contiene el coeficiente de extinción, de modo que esta regla de suma nos permite evaluar la congruencia del conjunto de valores de  $k$ . Para evaluar la congruencia de los valores del índice de refracción obtenidos a partir del análisis de Kramers-Kronig se utiliza la regla de suma inercial:

$$\int_0^{\infty} [n(E) - 1] dE = 0 \quad (3.51)$$

Esta relación expresa que el promedio del índice de refracción en todo el espectro es igual a la unidad. Altarelli *et al.*<sup>3</sup> definieron el parámetro  $\zeta$  para evaluar cuanto se acerca a cero la integral anterior:

$$\zeta = \frac{\int_0^{\infty} [n(E) - 1] dE}{\int_0^{\infty} |n(E) - 1| dE} \quad (3.52)$$

Shiles *et al.*<sup>2</sup> sugirieron que un buen valor de  $\zeta$  es tal que  $|\zeta| < 0.005$ .

### 3.2.3. Extensión de los datos experimentales del coeficiente de extinción

Como ya mencionamos en el apartado anterior, para determinar el índice de refracción utilizando las relaciones de Kramers-Kronig es necesario conocer el coeficiente de extinción en todo el espectro electromagnético. Para extender el conjunto de valores obtenido a partir de la medida de la transmitancia utilizamos valores teóricos, semi-empíricos y experimentales procedentes de la literatura y se hicieron extrapolaciones a energía cero e infinito. Para la extrapolación de  $k$  de los materiales caracterizados en este trabajo han sido de gran utilidad las bases de datos del *Center for*

*X-Ray Optics* (CXRO)<sup>4</sup> y del *National Institute of Standards and Technology* (NIST)<sup>5</sup>. En las tablas de la base de datos del CXRO podemos encontrar valores de las constantes ópticas para energías entre  $30\text{-}3\times 10^4$  eV. La mayor parte de los datos proceden del trabajo de Henke *et al.*<sup>6,7</sup>, a los que se han ido incorporando valores determinados experimentalmente, cuando éstos existen. Para que el método de cálculo utilizado por Henke sea válido es necesario que se cumpla la aproximación de átomos independientes, lo que implica que las propiedades ópticas de un átomo no se pueden ver afectadas por la presencia de los átomos vecinos. Esta suposición no será válida para energías menores que  $\sim 30$  eV (longitudes de onda mayores que  $\sim 41$  nm) ni cerca de los bordes de absorción. La base de datos del NIST recopila valores teóricos del coeficiente de absorción másico  $\alpha/\rho$  en un intervalo espectral que, dependiendo del material, puede variar entre 1-10 eV y 0.4-1.0 MeV, procedentes del trabajo de Chantler *et al.*<sup>8,9</sup>. En los materiales caracterizados en este trabajo, extendimos nuestros datos experimentales por el lado de las altas energías en primer lugar con los valores de Henke hasta  $3\times 10^4$  eV, y para energías aún superiores con los valores de Chantler. Además de los valores procedentes de estas bases de datos, también utilizamos los valores experimentales procedentes de la literatura, siempre que se considerase que son lo suficientemente fiables. Para ello se valoraron las condiciones en la preparación de las muestras y el método utilizado para la caracterización. En general, hemos empleado las tablas de CXRO y NIST, excepto cuando existían datos experimentales fiables.

Una vez completado los datos experimentales del coeficiente de extinción con los datos procedentes de la literatura, es necesario extender el conjunto a energía cero y a energía infinito. Dado que todos los materiales caracterizados son metales, para la extrapolación a energía cero utilizamos el modelo de Drude para el caso ideal de un metal de electrones libres:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \left[ 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \right] + i \left[ \frac{\omega_p^2 \tau_p}{\omega(1 + \omega^2 \tau_p^2)} \right] \quad (3.53)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma y  $\tau_p$  el tiempo de relajación. La constante dieléctrica está relacionada con el índice de refracción complejo de la siguiente forma:  $\tilde{\varepsilon} = \mathcal{N}^2$ . Si separamos la parte real y la parte imaginaria obtenemos:



$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.54)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.55)$$

Los parámetros del modelo de Drude se obtuvieron ajustando los datos experimentales con las energías menores que estaban disponibles para cada material.

La extrapolación a energía infinita se obtiene manteniendo constante la pendiente de los valores de Chantler representados en escala doble logarítmica hasta una cierta energía.

## Referencias

- <sup>1</sup> V. Lucarini, J. J. Saarinen, K. E. Peiponen, E. M. Vartiainen, *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, (Springer, 2005).
- <sup>2</sup> E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, and D. Y. Smith, “Selfconsistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: applications to aluminium,” *Phys. Rev. B* **22**, 1612–1628 (1980).
- <sup>3</sup> M. Altarelli y D. Y. Smith, “Superconvergence and sum rules for the optical constants: Physical meaning, comparison with experiment, and generalization”, *Phys. Rev. B* **9**, 1290–1298 (1974).
- <sup>4</sup> [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)
- <sup>5</sup> <http://www.nist.gov/physlab/data/ffast/>
- <sup>6</sup> B.L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, B. K. Fujikawa, “Low-Energy X-Ray Interaction Coefficients: Photoabsorption, Scattering, and Reflection,  $E = 100\text{--}2000\text{ eV}$ ,  $Z=1\text{--}94$ ”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **27**, 1-144 (1982).
- <sup>7</sup> B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis. “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection at  $E = 50\text{--}30000\text{ eV}$ ,  $Z = 1\text{--}92$ ”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181-342 (1993).
- <sup>8</sup> C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71-643 (1995)
- <sup>9</sup> C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 597-1048 (2000)

## Capítulo 4

# Constantes ópticas de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV

En este capítulo determinaremos las constantes ópticas de materiales con aplicaciones en el intervalo espectral FUV/EUV a partir de medidas de transmitancia. Con ello obtenemos la información básica que permitirá diseñar nuevos recubrimientos ópticos que contengan estos materiales. En particular, la caracterización de estos materiales constituye un paso previo necesario antes de poder diseñar y preparar algunos de los recubrimientos ópticos que se presentarán en el siguiente capítulo. Comenzaremos exponiendo las características de los materiales y las dificultades intrínsecas de este intervalo espectral, y justificaremos la elección de los materiales caracterizados. En el caso del B, cuyas constantes ópticas se obtuvieron en un trabajo anterior, comprobaremos que es un material interesante para formar parte de recubrimientos con alta reflectancia en el EUV.

### 4.1. Materiales con aplicaciones en el FUV/EUV

En estos últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo en caracterizar las propiedades ópticas de diferentes materiales en el FUV (*Far UltraViolet*, ~6-12 eV), EUV (*Extreme UltraViolet*, ~12-250 eV) y SXR (*Soft X-Ray*, ~250 eV-varios keV), con el objetivo de desarrollar nuevas tecnologías en estos rangos espectrales. Para el desarrollo de las nuevas tecnologías es necesario el diseño de recubrimientos ópticos adecuados y un buen conocimiento de las constantes ópticas de los materiales en lámina delgada. Pero a pesar de ese esfuerzo, muchos materiales aún no habían sido caracterizados en los rangos espectrales mencionados y en algunos casos las

condiciones de la caracterización no eran las apropiadas. En el FUV/EUV, la exposición de los materiales a especies gaseosas produce cambios en sus propiedades ópticas. Además hay que añadir que, en general, las constantes ópticas de materiales en lámina delgada dependen de factores como la técnica de deposición utilizada, el espesor de las láminas, la temperatura del sustrato y las presiones parciales en las cámaras de deposición. Todo esto hace que podamos encontrar diferencias entre las constantes ópticas de un mismo material disponibles en la literatura que provienen de diferentes trabajos.

Otra de las peculiaridades de los materiales en este intervalo espectral es su alta absorción y su moderada o baja reflectancia en incidencia normal, lo que dificulta su caracterización, además de limitar las prestaciones de los recubrimientos fabricados con esos materiales. Todos los materiales que son transparentes en el visible o en el NUV (*Near UltraViolet*) se van volviendo más absorbentes a medida que disminuye la longitud de onda, hasta que por encima de 11.8 eV (por debajo de 105 nm) no existe ningún material transparente, lo que marca una barrera a partir de la cual prácticamente sólo han existido recubrimientos en una sola lámina. Las dificultades experimentales que presenta la óptica en el FUV/EUV son las responsables del retraso en el desarrollo de instrumentación en este intervalo respecto de otras regiones espectrales. Por lo tanto, es necesaria la búsqueda de materiales para recubrimientos ópticos que mejoren las prestaciones (reflectancia y transmitancia) de las ópticas para el FUV/EUV. Además de los recubrimientos en lámina simple, también es interesante el desarrollo de multicapas para conseguir mejorar los distintos componentes como espejos, filtros o polarizadores.

En este trabajo hemos caracterizado algunos materiales prometedores para formar parte de recubrimientos ópticos en el FUV/EUV, como el praseodimio (Pr), europio (Eu), tulio (Tm) y magnesio (Mg). La elección de estos materiales se basa en que sus constantes ópticas se desconocían total o parcialmente en el FUV/EUV y en la hipótesis de que podían presentar baja absorción o alta reflectancia en dicho intervalo. Los bordes de absorción  $O_2$  y  $O_3$  de los lantánidos están situados en el EUV, y por lo tanto cabe esperar que presenten una zona de baja absorción en energías por debajo de dichos bordes. Del mismo modo, es esperable otra zona de baja absorción en energías por debajo del borde de absorción  $L_{2,3}$  del Mg, situado en 49.5 eV.

Algunos elementos simples cercanos al boro (B) en la tabla periódica, como el Si, C y Al, así como algunos compuestos de los anteriores, como el SiC y el  $B_4C$ , presentan una alta reflectancia por debajo de 25 eV, de ahí que el B se perfilara como un

material prometedor para recubrimientos en el EUV. Para comprobarlo, hemos medido la reflectancia de láminas de B *in situ* y hemos comprobado su evolución después de ciertos períodos de exposición a la atmósfera.

## 4.2. Praseodimio

### 4.2.1. Introducción

Hasta hace poco tiempo, las propiedades ópticas de los lantánidos eran prácticamente desconocidas en los intervalos espectrales FUV/EUV y SXR. Sin embargo, estos materiales tienen tres bordes de absorción intensos ( $O_{2,3}$ ,  $N_{4,5}$  y  $M_{4,5}$ ) dentro del intervalo espectral de interés, y por tanto son candidatos a presentar un mínimo local de baja absorción en la zona espectral por debajo de los bordes. En particular, el borde  $O_{2,3}$  se encuentra en unas decenas de electron-voltios, de modo que los lantánidos presentan un mínimo de absorción alrededor de  $\sim 20$  eV, donde la gran mayoría de los materiales de la naturaleza presentan una fuerte absorción. La ausencia de materiales en la naturaleza con baja absorción en estas energías es la causa de que no existan recubrimientos multicapa eficientes. Por tanto, nuestra investigación en las propiedades ópticas de los lantánidos en el EUV está motivada en el desarrollo de recubrimientos eficientes para esta región. El interés por los lantánidos ha aumentado y ha llevado a la reciente caracterización del  $La^1$ ,  $Tb^1$ ,  $Gd^2$ ,  $Nd^2$ ,  $Yb^3$ ,  $Ce^4$ ,  $Dy^5$  y  $Lu^6$ , y de materiales con propiedades químicas próximas a éstos, como el  $Sc^{7,8,9}$  y el  $Y^{10}$ . Los datos que se pueden encontrar en la literatura sobre las propiedades ópticas del Pr entre UV y SXR son escasos. Haensel *et al.*<sup>11</sup> determinaron el coeficiente de absorción de láminas de Pr cerca del borde de absorción  $N_{4,5}$ . Gribovskii y Zimkina<sup>12</sup> determinaron el coeficiente de absorción másico de la mayoría de tierras raras en el intervalo espectral 70-500 eV, incluyendo el borde de absorción  $N_{4,5}$  del Pr, pero con un muestro muy grueso. Hagemann *et al.*<sup>13</sup> midieron el coeficiente de absorción de láminas de Pr en el intervalo  $\sim 22$ -150 eV, incluyendo nuevamente el borde de absorción  $N_{4,5}$ . Zimkina *et al.*<sup>14</sup> y Fomichev *et al.*<sup>15</sup> también realizaron medidas de absorción y obtuvieron datos del producto del coeficiente de absorción y del espesor de la lámina en los intervalos 95-520 eV y 100-115 eV, respectivamente. Estos valores no pueden tomarse como una referencia absoluta, ya que no se conoce el espesor de las láminas y, por lo tanto, el coeficiente de absorción no se puede deducir. Thole *et al.*<sup>16</sup> representaron la absorción

de muestras de lantánidos, incluido el Pr, centrándose en un pequeño intervalo de energía en la zona del borde  $M_{4,5}$ , con el fin de analizar la forma de la línea para determinar las componentes del multiplete que contribuyen al pico de absorción. Debido a que no se describe la preparación de las muestras, la absorción se obtiene desde  $50^\circ$  a  $70^\circ$  respecto de la normal y que las ordenadas en las figuras que presentan no están claras, los datos sólo pueden ser usados cualitativamente para obtener las posición de los máximos de absorción y quizás para obtener sus tamaños relativos. Además de medidas ópticas, también podemos encontrar otro tipo de métodos. Trebbia y Colliex<sup>17</sup> analizaron láminas de Pr mediante espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS), y obtuvieron unos resultados que coinciden bien con los datos de Haensel *et al.*<sup>11</sup>. Zashkvara *et al.*<sup>18</sup> y Netzer *et al.*<sup>19</sup> realizaron estudios utilizando la espectroscopía de pérdidas de energía de electrones reflejados (*Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*, REELS).

#### 4.2.2. Preparación de las muestras

En este trabajo hemos determinado las constantes ópticas del Pr policristalino en el intervalo espectral entre 4 y 1600 eV. Las láminas de Pr se depositaron y se caracterizaron *in situ* en condiciones de UHV en dos instalaciones diferentes. Para los intervalos 4-10.25 eV y 23.25-1600 eV la preparación y la caracterización de la muestra se realizó en la línea de haz BEAR del sincrotrón ELETTRA, y las muestras para el intervalo 10.33-21.23 eV se prepararon y caracterizaron en el equipo experimental de GOLD. En ambos casos se utilizaron los substratos de lámina delgada de carbono descritos en la sección 2.2.3 con rejillas de níquel tipo 117, cuya transmitancia nominal es del 88.6%, a temperatura ambiente. El Pr que se depositó tiene un 99.95% de pureza y es de la casa LTS Chem. Inc.

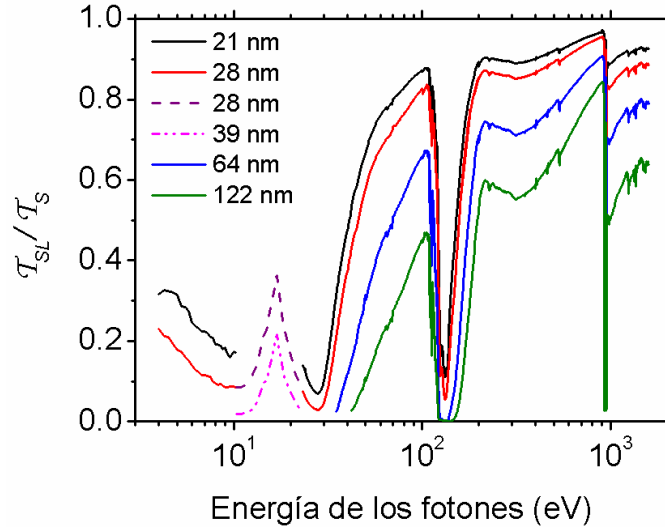
En la línea de haz BEAR las láminas de Pr se depositaron por EBE según el procedimiento descrito en la sección 2.2.1.2, utilizando un crisol de tántalo. La velocidad de deposición se mantuvo en  $\sim 0.04$  nm/s en todas las evaporaciones. Durante las deposiciones, el espesor de las láminas se controló con una microbalanza de cuarzo. Se utilizaron dos substratos, sobre los que se depositaron de forma sucesiva cuatro y tres láminas de Pr sin romper el vacío. Después de cada deposición se hicieron medidas de la señal transmitida en distintas posiciones de la muestra para evaluar la uniformidad de la lámina depositada, obteniéndose variaciones relativas menores que el 2% en una

energía dada. Para todas las medidas, las muestras se colocaron en la misma posición, con una incertidumbre de 0.5 mm. Por encima de 50 eV las medidas se realizaron con una apertura vertical en las rendijas de salida de 100  $\mu\text{m}$ , mientras que para energías menores se utilizó una apertura vertical de 200  $\mu\text{m}$ . Con esta configuración, la resolución del monocromador es del orden de 0.01 eV en el intervalo 6-20 eV, de 0.1 eV en el intervalo 20-200 eV y de 0.5 eV en el intervalo 200-1200 eV. Al lado de cada sustrato se colocó un testigo de silicio donde se depositó una lámina de Pr al mismo tiempo que sobre éstos. El espesor de las láminas depositadas se puede calcular realizando medidas de la reflectancia en función del ángulo en una energía adecuada en los testigos de silicio y comparando los valores obtenidos con los valores disponibles en la página *web* del CXRO<sup>20</sup>. Los espesores de las láminas de Pr depositados, calculados a partir de medidas de reflectancia, son 13.5, 18.0, 21.0, 28.0, 44.0, 64.0 y 122.0 nm.

En GOLD, las láminas de Pr se depositaron por ETC utilizando unas fuentes de evaporación en forma de caja de tántalo. La velocidad de deposición se mantuvo entre  $\sim 0.02$  y 0.03 nm/s. Al lado de cada sustrato se colocó un testigo de vidrio con el fin de calcular el espesor mediante interferometría de Tolansky. Sobre un sustrato se depositaron de forma sucesiva y sin romper el vacío tres láminas de Pr de espesores 15.0, 25.0 y 35.0 nm.

#### 4.2.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$

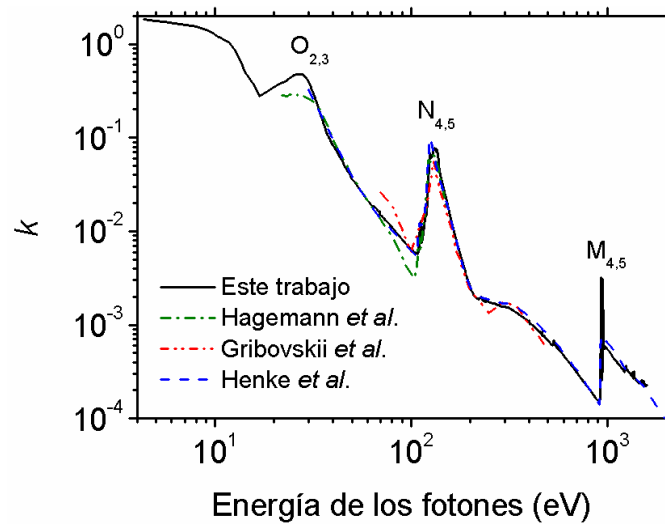
En la figura 4.1 se muestra la transmitancia de varias láminas de Pr de diferentes espesores normalizada a la transmitancia del sustrato. Podemos observar que hay una zona en bajas energías con una transmitancia relativamente alta, con un máximo en 16.87 eV (las energías medidas inmediatamente antes y después de la energía del máximo fueron 15.94 eV y 18.45 eV, respectivamente). Esta zona hace que el Pr sea un material prometedor para filtros de transmitancia o multicapas para el intervalo  $\sim 12$ -25 eV, y de ahí la importancia de la determinación de sus constantes ópticas en torno a 16.87 eV. También podemos observar tres mínimos de transmitancia en  $\sim 903$ , 105 y 27.9 eV, que corresponden a los bordes de absorción  $M_{4,5}$ ,  $N_{4,5}$  y  $O_{2,3}$  del Pr, respectivamente. Una vez obtenida la transmitancia de las láminas de Pr con diferentes espesores, vamos a calcular el coeficiente de extinción siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.1.



**Figura 4.1.** Transmitancia de varias láminas de Pr de diferentes espesores normalizada a la transmitancia del sustrato en función del logaritmo de la energía de los fotones. Las líneas sólidas corresponden a medidas realizadas en el ALS, y las líneas punteadas a medidas realizadas en GOLD.

Para el cálculo del coeficiente de extinción se utilizaron las medidas de transmitancia de todas las láminas de Pr en la mayor parte del intervalo espectral, con alguna excepción. Para energías por encima de 23 eV, se utilizaron las medidas de todas las láminas excepto las de la lámina de 13.5 nm, mientras que entre 4 y 11 eV se utilizaron las láminas de 13.5, 21.0 y 28.0 nm. Para energías entre 10.33 y 23.13 eV se utilizaron las tres láminas preparadas para ese intervalo.

En la figura 4.2 se muestra el coeficiente de extinción del Pr obtenido a partir de las medidas de transmitancia en función de la energía de los fotones.

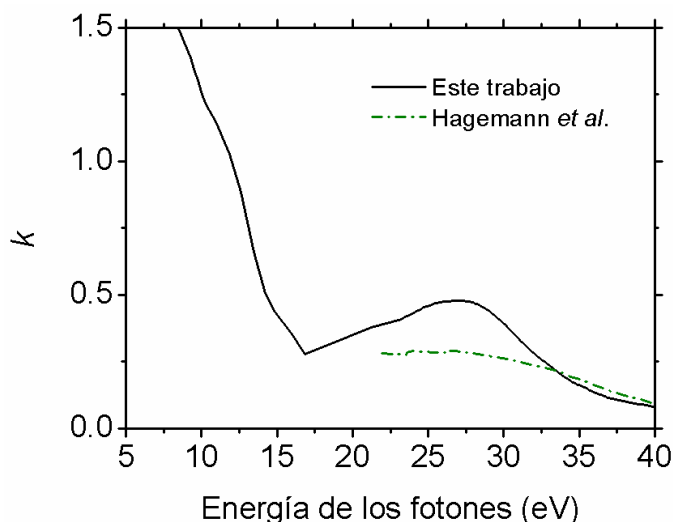


**Figura 4.2.** Coeficiente de extinción del Pr obtenido en escala doble logarítmica. También se representan los valores de Hagemann *et al.*<sup>13</sup>, Gribovskii *et al.*<sup>12</sup> y Henke *et al.*<sup>20</sup>.



Con el fin de comparar los resultados obtenidos también se representan los valores de Gribovskii *et al.*<sup>12</sup>, pudiendo comprobar que la concordancia entre los dos conjuntos de valores es aceptable. En un trabajo previo realizado por este grupo sobre el cerio<sup>4</sup> en las mismas instalaciones y siguiendo la misma metodología, los resultados obtenidos coinciden mejor con los obtenidos por Gribovskii *et al.* que en el caso del Pr. Nosotros desconocemos la causa de esta diferencia. Los datos de Henke se calcularon a través de la página *web* del CXRO<sup>20</sup> utilizando una densidad de 6.773 g/cm<sup>3</sup>.

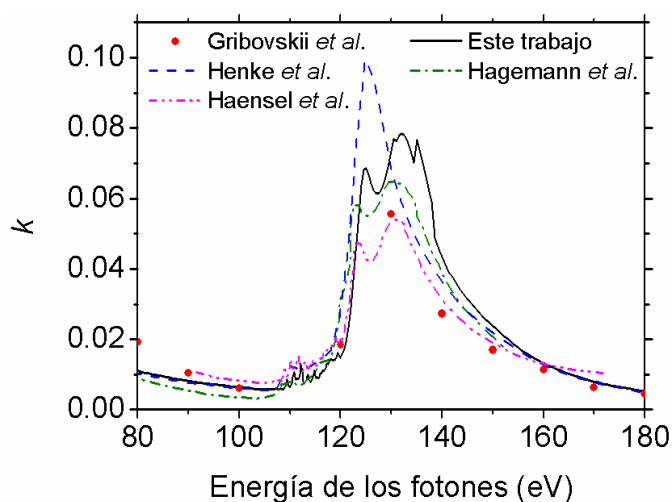
En la figura 4.3 se representa el coeficiente de extinción del Pr en el borde absorción O<sub>2,3</sub> y en una zona cercana de baja absorción, junto con los valores de Hagemann *et al.*<sup>13</sup>. Estos son los primeros datos obtenidos en el EUV por debajo de ~22 eV. La menor absorción en el EUV se produce 16.87 eV, donde  $k$  es igual a 0.278. Si comparamos esta energía con un mínimo de absorción con las que se representan en la tabla 4.2 del epígrafe al final de este capítulo para diferentes lantánidos, comprobamos que se acerca más a la del La, Nd, y Ce, elementos que están inmediatamente antes del Pr en la tabla periódica.



**Figura 4.3.** Coeficiente de extinción del Pr en torno al borde de absorción O<sub>2,3</sub> y en una zona cercana de baja absorción, junto con los valores de Hagemann *et al.*<sup>13</sup>.

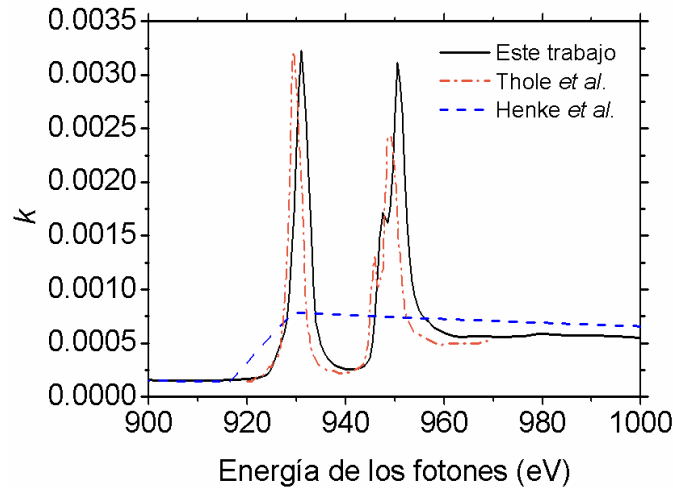
En la figura 4.4 se muestra  $k$  del Pr en torno al borde de absorción N<sub>4,5</sub>, junto con los datos disponibles en la literatura disponibles. La diferencia de escala entre los diferentes conjuntos de valores es similar a la obtenida para el cerio<sup>4</sup>. Los valores de  $k$  obtenidos en este trabajo son mayores que los que obtuvieron Haensel *et al.*<sup>11</sup> y Gribovskii *et al.*<sup>12</sup>, que son muy parecidos entre ellos. El coeficiente de extinción obtenido por Hagemann *et al.*<sup>13</sup> toma valores intermedios entre los obtenidos en este

trabajo y los obtenidos por Haensel *et al.* y Gribovskii *et al.* En el conjunto de datos de este trabajo aparece una estructura con tres máximos en  $\sim 124.5$ ,  $131.5$  y  $134.5$  eV. En los datos de Haensel *et al.* y de Hagemann *et al.* también aparecen unas estructuras similares a los dos primeros picos, aunque en energías  $\sim 0.7$  eV menores que en nuestro caso. Tanto en nuestros datos como en los de Haensel *et al.* podemos ver un conjunto de picos secundarios entre  $\sim 107$  y  $120$  eV, que están relacionados con las transiciones entre las capas  $4d$  y  $4f$ . Las diferencias de las energías de los picos son habituales y se deben a la dificultad de calibrar con precisión las energías de la radiación sincrotrón.



**Figura 4.4.** Coeficiente de extinción del Pr en el borde de absorción  $N_{4,5}$ , junto con los valores disponibles en la literatura.

En la figura 4.5 se representa el borde de absorción  $M_{4,5}$  del Pr, junto con los valores de Thole *et al.*<sup>16</sup> y los de Henke *et al.*<sup>21</sup>. Los datos de Thole *et al.* aparecen en unidades arbitrarias y se han escalado para ajustarlos a la altura de los picos de nuestros datos. Podemos observar que en los valores obtenidos en este trabajo aparecen dos picos principales en  $931.0$  y  $950.5$  eV, y un pico secundario en  $947.5$  eV. En los valores de Thole *et al.* también aparecen tres picos similares, pero están desplazados  $\sim 1.5$  eV hacia energías menores. Los datos que aparecen en las tablas de las posiciones de los bordes  $M_4$  y  $M_5$  son  $951.1$  y  $931.0$  eV, respectivamente<sup>22</sup>, que coincide algo mejor con nuestros datos que con los de Thole *et al.* En  $1247$  eV aparecen otros picos secundarios, y un doble pico en  $1344$  y  $1368$  eV. Las posiciones de los bordes  $M_3$  y  $M_2$  son  $1242.2$  y  $1337.4$  eV, respectivamente<sup>22</sup>.



**Figura 4.5.** Coeficiente de extinción del Pr en el borde de absorción  $M_{4,5}$ , junto con los valores disponibles en la literatura.

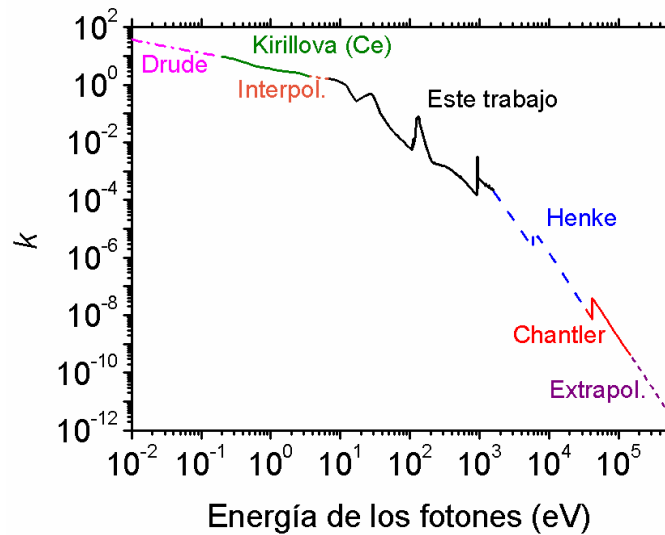
#### 4.2.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig

La parte real del índice de refracción  $n$  la calculamos utilizando las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig a partir de los valores de  $k$  en todo el espectro, tal y como se explicó en la sección 3.2.2. Para extender los valores de  $k$  obtenidos vamos a utilizar los datos disponibles en la literatura. Entre  $1600$  y  $3 \times 10^4$  eV utilizamos los valores de Henke procedentes de la página *web* del CXRO<sup>20</sup>, y para energías todavía mayores utilizamos los valores de Chantler *et al.*<sup>23</sup> hasta  $1.5 \times 10^5$  eV. La extrapolación a energía infinita se realiza manteniendo constante la pendiente de los datos de Chantler *et al.* representados en escala doble logarítmica. Para energías por debajo de  $4$  eV sólo hemos encontrado el trabajo de Knyazev y Nostov<sup>24</sup>, quienes obtienen las constantes ópticas de muestras de Pr policristalino masivo en el intervalo  $1.13$ - $4.42$  eV usando un método polarimétrico a través de una reflexión simple. Pero como nuestros datos no coinciden bien con los datos obtenidos por Knyazev *et al.*, probaremos a elaborar un grupo de datos congruente de la siguiente forma:

1. Hacemos una conexión suave entre nuestros datos y los de Knyazev *et al.*, adaptando  $k$  en el intervalo  $2$ - $6$  eV.
2. Calculamos la media entre los valores de  $n$  obtenidos utilizando el análisis de Kramers-Kronig y los obtenidos por Knyazev *et al.*, haciendo otra vez una conexión suave en  $2$ - $6$  eV.
3. Calculamos  $k$  con un análisis de Kramers-Kronig inverso.

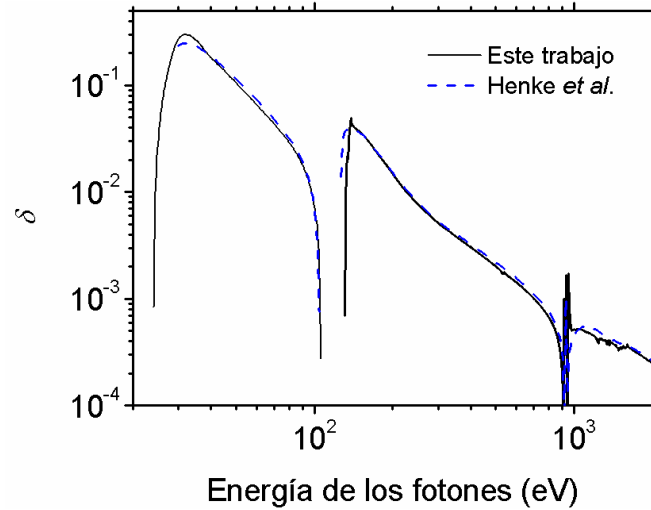
4. Adaptamos este segundo conjunto de datos de  $k$  al conjunto de valores obtenido en este trabajo con una conexión suave en 2-6 eV.
5. Por último, recalculamos  $n$  con un análisis de de Kramers-Kronig.

El conjunto de datos de  $n$  obtenido difiere más de los datos de Knyazev *et al.* que el conjunto inicial. Como no encontramos una explicación para esta discrepancia, no utilizamos los datos de Knyazev *et al.* Además no encontramos más datos disponibles en la literatura, por lo que decidimos utilizar los datos de un material vecino en la tabla periódica. Kirillova *et al.*<sup>25</sup> obtuvieron las constantes ópticas del Ce másico en UHV por elipsometría entre 0.18 y 10.31 eV. La adaptación de estos valores a los obtenidos en este trabajo la hacemos mediante una conexión suave entre 3.84 y 6.72 eV. El conjunto de valores de  $n$  calculado no coincide a la perfección con los datos de Kirillova *et al.*, pero sí considerablemente mejor que con los de Knyazev *et al.* Por lo tanto, vamos a utilizar los datos de Kirillova *et al.* para el cerio. La extrapolación a energía cero la haremos ajustando los valores de Kirillova *et al.* mediante un modelo de Drude. En la figura 4.6 se puede ver el conjunto total de  $k$  utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.



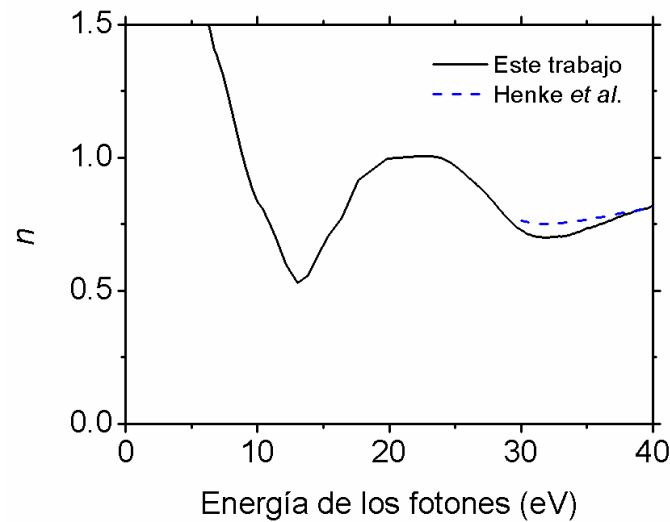
**Figura 4.6.** Conjunto de valores de coeficiente de extinción del Pr utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

En la figura 4.7 se muestra  $\delta = 1 - n$  obtenido a través de las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig utilizando el conjunto de datos de  $k$  representado en la figura anterior. Sólo hemos encontrado los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup> para poder compararlos con los resultados obtenidos.



**Figura 4.7.**  $\delta = 1 - n$  del Pr en escala doble logarítmica determinada mediante el análisis de Kramers-Kronig, junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>.

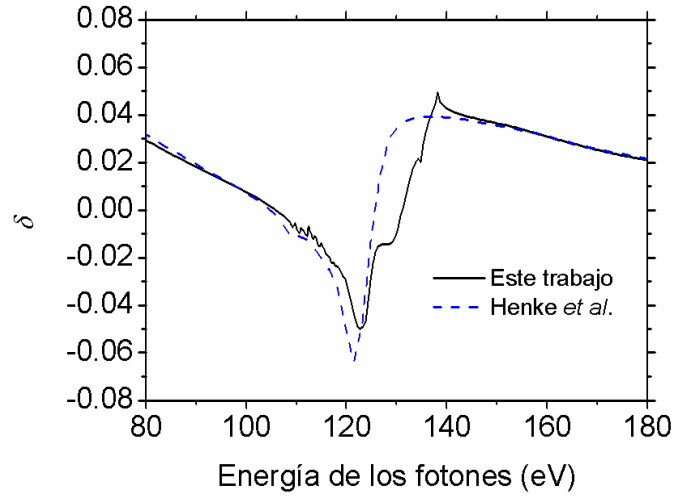
En la figura 4.8 se representa la parte real de índice de refracción del Pr en el borde de absorción  $O_{2,3}$  y en una zona de baja absorción en energías menores.



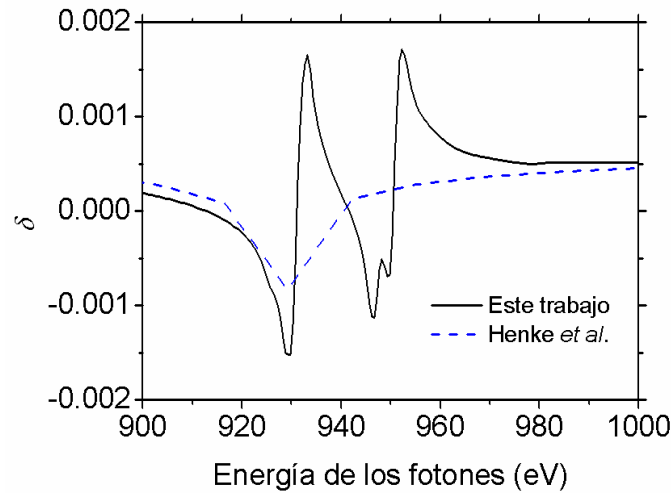
**Figura 4.8.**  $n$  del Pr en función de la energía de los fotones en el borde de absorción  $O_{2,3}$  y en una zona de baja absorción por debajo de él, junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>.

En la figura 4.9 se representa  $\delta = 1 - n$  del Pr en el borde de absorción  $N_{4,5}$ , junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>. En la figura 4.10 se representa  $\delta = 1 - n$  del Pr en el borde de absorción  $M_{4,5}$ , junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>.

Una vez obtenidas las constantes ópticas del Pr, vamos a comprobar la validez del conjunto utilizando las reglas de suma. Para comprobar la validez del conjunto de  $k$  utilizado para el cálculo de  $n$  utilizamos la regla  $f$ , expresada en la ecuación 3.53.



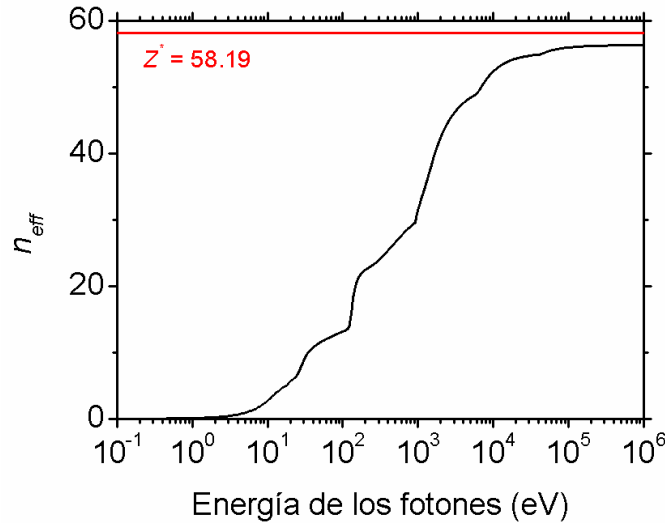
**Figura 4.9.**  $\delta = 1 - n$  del Pr en el borde de absorción  $N_{4,5}$ , junto con los datos de Henke *et al.*



**Figura 4.10.**  $\delta = 1 - n$  del Pr en el borde de absorción  $M_{4,5}$ , junto con los datos de Henke *et al.*

El número atómico del Pr es  $Z = 59$ , y el número atómico corregido  $Z^* = 58.19$ . En el límite de altas energías, el número efectivo de electrones que contribuyen a las propiedades ópticas del material, que hemos obtenido con nuestro conjunto de datos a través de la ecuación 3.53, es  $n_{eff} = 56.36$ , que es un 3.1% más que pequeño del valor esperado y que puede considerarse bueno. También se encontró que la principal contribución a  $n_{eff}$  viene del intervalo  $\sim 1.5 \cdot 10^6$  eV. Los valores de  $n_{eff}$  obtenidos los podemos ver en la figura 4.11. Las diferencias con  $Z^*$  se pueden atribuir a las imprecisiones en la determinación de los espesores de las láminas, en la extrapolación de los datos de  $k$  en las bajas energías y en las propias medidas de transmitancia. Otra componente importante causante de que  $n_{eff}$  sea más pequeño de lo esperado puede deberse a que el Pr en lámina delgada pueda tener una densidad algo inferior a la del

material masivo, como ocurre con otros materiales. Para comprobar la validez del conjunto de valores de  $n$  utilizamos la regla de suma inercial, expresada en la ecuación 3.55, obteniendo un valor del parámetro de control de  $\zeta = 0.0004$ , que se ajusta bien al valor  $|\zeta| < 0.005$  propuesto por Shiles *et al.*<sup>26</sup>. Por lo tanto, los resultados obtenidos a través de las reglas de suma nos sugieren una buena congruencia del conjunto de constantes ópticas obtenido.



**Figura 4.11.** Número efectivo de electrones en un átomo de Pr que contribuyen a las propiedades ópticas en función de la energía de los fotones. Se ha representado la zona del espectro donde  $n_{eff}$  experimenta una variación no despreciable.

En resumen, hemos obtenido un conjunto congruente de constantes ópticas del Pr en el intervalo espectral 4-1600 eV. Estos son los primeros datos experimentales de  $k$  en los intervalos 6-22 eV y 500-1600 eV, que incluyen los bordes de absorción  $M_{4,5}$ ,  $N_{4,5}$  y  $O_{2,3}$  del Pr. Además también son los primeros datos de  $n$  disponibles en todo el intervalo entre 6 y 1600 eV, excepto los datos semi-empíricos de Henke por encima de 30 eV.

## 4.3. Europio

### 4.3.1. Introducción

Siguiendo con la línea de los lantánidos, el Eu también se perfila como un material prometedor para aplicaciones en el EUV. Sin embargo, los datos que podemos

encontrar en la literatura sobre sus propiedades ópticas son escasos. Algunos de los trabajos encontrados coinciden con los encontrados para el Pr, como los de Zimkina *et al.*<sup>14</sup>, Fomichev *et al.*<sup>15</sup>, Thole *et al.*<sup>16</sup> y Netzer *et al.*<sup>19</sup>. Fischer y Baun<sup>27</sup> obtuvieron el espectro de absorción de lantánidos y de óxidos de lantánidos en el borde M<sub>4,5</sub>, pero sólo representaron los datos de los óxidos justificando que el espectro era el mismo para el metal y el óxido. Bonnelle *et al.*<sup>28</sup> proporcionaron cambios en las líneas de resonancia de la absorción de rayos X desde 1128.5 eV para el Eu hasta 1131.2 y 1134.4 eV para el Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mansfield y Connerade<sup>29</sup> midieron el espectro de absorción del vapor de Eu en unidades arbitrarias en el intervalo 131-153 eV. Tracy<sup>30</sup> obtuvo el espectro de absorción de vapores de diferentes lantánidos, entre ellos el Eu, en el intervalo ~20-38 eV. Müller<sup>31</sup> midió la reflectancia de láminas de Eu y de otros materiales evaporadas sobre ventanas de zafiro en el intervalo 0.3-5 eV, y también publicó datos de conductividad del Eu en el intervalo 0.3-4 eV<sup>32</sup>. Endriz y Spicer<sup>33</sup> midieron la reflectancia del Eu y de otros materiales *in situ* y en condiciones de UHV entre 1 y 11.5 eV, dedujeron la constante dieléctrica y otras funciones en ese intervalo y extrapolaron esos valores hasta 0.3 eV usando los datos obtenidos por Müller. Además de medidas ópticas, Pétrakian<sup>34</sup> midió la conductividad de láminas de Eu y de otros materiales en el intervalo 1.6-6.2 eV. Brodén *et al.*<sup>35</sup> determinaron el espectro de fotoemisión y el rendimiento electrónico (también conocido por el término anglosajón *electron yield*) absoluto de láminas de Eu y de otros lantánidos. Trebbia y Colliex<sup>17</sup> analizaron mediante espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (EELS) láminas de Eu depositadas a una presión de  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa, que fueron brevemente expuestas a la atmósfera antes de ser transferidas al microscopio. Mediante este análisis obtuvieron dos picos en 142 y 149 eV, respectivamente. Kaindl *et al.*<sup>36</sup> obtuvieron la absorción de rayos X a través de medidas del rendimiento electrónico del Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el borde M<sub>4,5</sub> del Eu. Kubo<sup>37</sup> calculó la estructura de bandas de energía del Eu y del bario metálicos y obtuvo su conductividad óptica en el intervalo 0-10.5 eV.

#### 4.3.2. Preparación de las muestras

El objetivo de este trabajo es determinar las constantes ópticas del Eu a partir de medidas de transmitancia en el intervalo espectral entre 8.3 y 1400 eV. De forma análoga a la caracterización del Pr, tanto la preparación como la caracterización *in situ* de las muestras se realizaron en dos instalaciones diferentes. Para el intervalo 22-1400



eV la preparación y la caracterización de la muestra se realizó en la línea de haz BEAR del sincrotrón ELETTRA, y las muestras para el intervalo 8.31-21.23 eV se prepararon y caracterizaron en el equipo experimental de GOLD. En ambos casos se utilizaron sustratos de lámina delgada de carbono con rejillas de níquel tipo 117, cuya transmitancia nominal es del 88.6%, a temperatura ambiente. Para las deposiciones utilizamos Eu de pureza 99.99% de la casa LTS Chem. Inc.

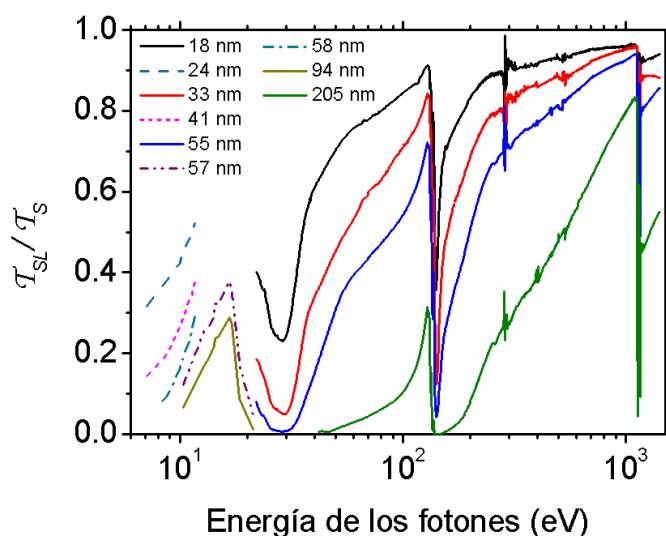
En la línea de haz BEAR las láminas de Eu se depositaron por bombardeo con electrones siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.1.2, utilizando un crisol de tántalo situado a 200 mm del sustrato. La velocidad de deposición osciló desde  $\sim 0.02$  nm/s para las láminas más finas y  $\sim 0.05$  nm/s para las láminas más gruesas. Durante las deposiciones, el espesor de las láminas se controló con una microbalanza de cuarzo. Se utilizaron tres sustratos, sobre los que se depositaron de forma sucesiva tres, una y dos láminas de Eu sin romper el vacío. Después de cada deposición se hicieron medidas de la señal transmitida en distintas posiciones de la muestra para evaluar la uniformidad de la lámina depositada, obteniéndose variaciones relativas menores que el 0.5% en 140 eV. Para todas las medidas, las muestras se colocaron en la misma posición, con una incertidumbre de 0.5 mm. Estimamos que la incertidumbre total en las medidas de transmitancia es del orden del 2%. Las medidas se realizaron con una apertura vertical en las rendijas de salida de 100  $\mu\text{m}$ . Con esta configuración, la resolución del monocromador es del orden de 0.01 eV en el intervalo 22-100 eV, de 0.1 eV en el intervalo 100-500 eV y de 1 eV en el intervalo 500-1400 eV. Al lado de cada sustrato se colocó un testigo de vidrio o de silicio donde se depositó una lámina de Eu al mismo tiempo que sobre éstos. El espesor de las láminas depositadas se puede calcular realizando medidas de la reflectancia en función del ángulo en una energía adecuada sobre los testigos de vidrio y de silicio y comparando los valores obtenidos con los valores disponibles en la página *web* del CXRO<sup>20</sup>. Los valores así obtenidos para los espesores de las láminas de Eu depositadas fueron 15, 18, 26, 33, 55, y 205 nm.

En GOLD las láminas de Eu se depositaron por ETC, utilizando una fuente de evaporación en forma de caja de tántalo, situada a 300 mm del sustrato. La velocidad de deposición se mantuvo en  $\sim 0.07$  nm/s. Al lado de cada sustrato se colocó un testigo de vidrio con el fin de calcular el espesor mediante interferometría de Tolansky. Sobre un sustrato de LiF se depositaron tres láminas de Eu de forma sucesiva, y sobre un sustrato de lámina delgada de carbono se depositaron dos láminas también de forma

sucesiva, sin romper el vacío. Los espesores de las láminas de Eu depositadas son 24, 41, 57, 58, y 94 nm.

### 4.3.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$

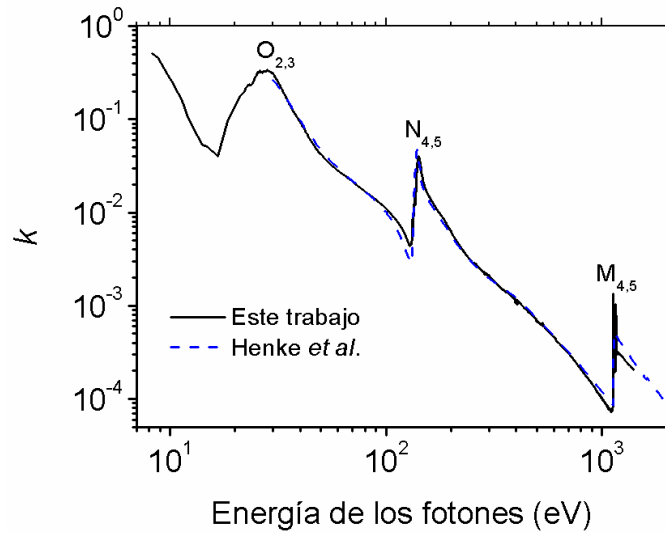
En la figura 4.12 se representa la transmitancia de varias láminas de Eu de diferentes espesores normalizadas a la transmitancia del sustrato. En bajas energías podemos observar una zona donde la transmitancia es relativamente alta, con un máximo en 16.7 eV.



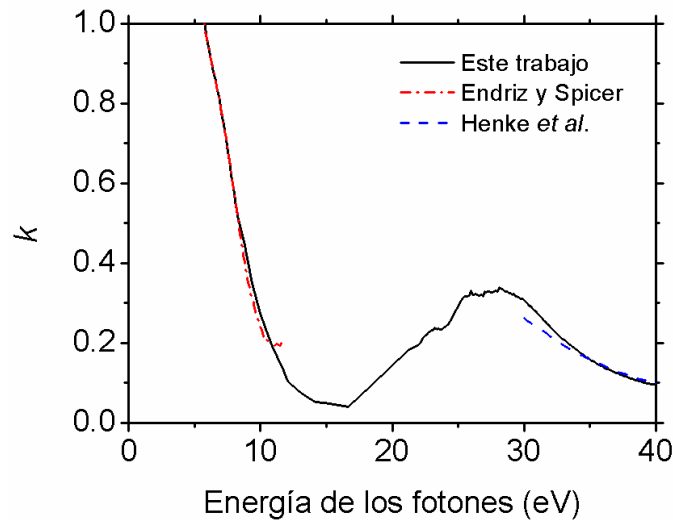
**Figura 4.12.** Transmitancia de varias láminas de Eu de diferentes espesores normalizada a la transmitancia del sustrato en función del logaritmo de la energía de los fotones. Las líneas sólidas corresponden a medidas realizadas en el ALS, y las líneas punteadas a medidas realizadas en GOLD.

Estas zonas de alta transmitancia también se obtuvieron para otras tierras raras como el La, Tb, Gd, Nd, Yb, Ce, Sc, Y, Pr, Dy y Lu, lo que los convierte en materiales prometedores para filtros de transmisión o láminas espaciadoras para el intervalo espectral ~12-25 eV. Podemos observar que existen tres zonas donde la transmitancia es alta, con máximos en ~1100, 128.5 y 16.7 eV, justo debajo de los bordes de absorción del Eu  $M_{4,5}$ ,  $N_{4,5}$ , y  $O_{2,3}$ , respectivamente.

El coeficiente de extinción del Eu obtenido a partir de las medidas de transmitancia se representa en la figura 4.13. Los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup> se calcularon utilizando una densidad de 5.25 g/cm<sup>3</sup>. En la figura 4.14 se representa  $k$  en el borde de absorción  $O_{2,3}$  del Eu y en la zona cercana de baja absorción, junto con los datos de Endriz y Spicer<sup>33</sup>. El valor más pequeño de  $k$  se obtiene en 16.7 eV, con  $k = 0.04$ .



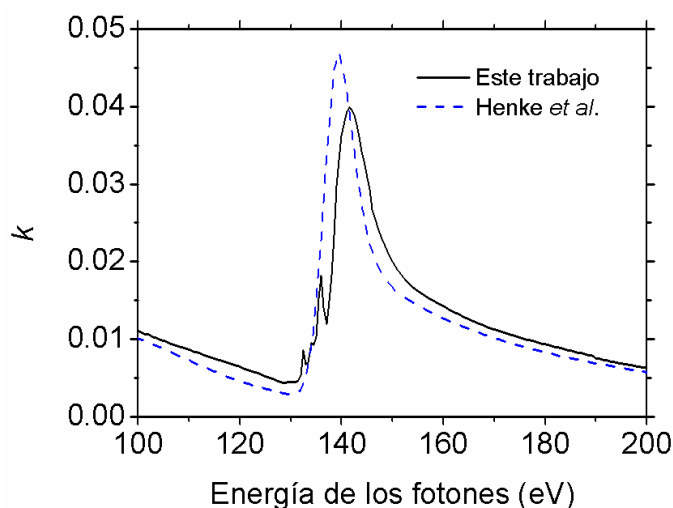
**Figura 4.13.** Coeficiente de extinción del Eu en escala doble logarítmica calculado a partir de medidas de transmitancia, junto con los datos de Henke *et al.*



**Figura 4.14.** Coeficiente de extinción del Eu para bajas energías, junto con los datos procedentes de la literatura.

Comparando la energía con un mínimo de absorción obtenida para el Eu con las energías de otros lantánidos representados en la tabla 4.2, se puede comprobar que es similar al obtenido para el La, Nd, Ce y Pr. Este es el valor del coeficiente de extinción más pequeño obtenido para los lantánidos en esta banda de baja absorción, excepto para el Yb, que sin embargo es más absorbente que el Eu en 16.7 eV. Por lo tanto las propiedades ópticas del Eu en este intervalo son excepcionales, pero también hay que tener en cuenta que es un material muy reactivo, lo que puede complicar su aplicación para recubrimientos ópticos.

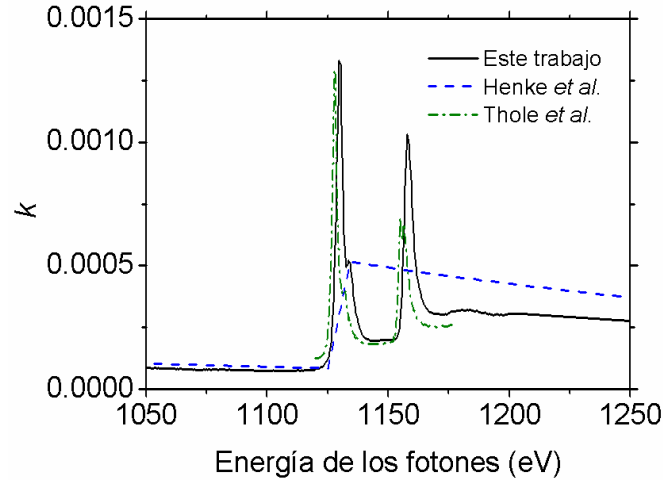
En la figura 4.15 se representa  $k$  en torno al borde de absorción  $N_{4,5}$  del Eu, junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>. Podemos observar que los datos obtenidos en este trabajo presentan una estructura con un pico principal en 141.5 eV y tres picos secundarios en  $\sim 132.5$ , 134.0 y 136.0 eV. Estos picos están relacionados con las transiciones entre las capas 4d y 4f. Fomichev *et al.*<sup>15</sup> obtuvieron también tres picos secundarios en 132.3, 133.6, y 135.5 eV, situados entre 0.2 y 0.5 eV por debajo de los nuestros, y encontraron otros dos picos más pequeños en energías mayores. Sin embargo no midieron la posición del pico principal que aparece en la figura 4.14. Mansfield y Connerade<sup>29</sup> midieron la absorción de vapor de Eu y obtuvieron un pico principal en 140.6 eV y tres secundarios en 132.4, 133.7, y 135.4 eV, que están desplazados 0.1 eV de los obtenidos por Fomichev *et al.*<sup>15</sup>. En nuestro trabajo hemos aportado los primeros valores experimentales de  $k$  en este intervalo, con una resolución espectral similar a los datos cualitativos existentes en la literatura.



**Figura 4.15.** Coeficiente de extinción del Eu en torno al borde de absorción  $N_{4,5}$ , junto con los datos de Henke *et al.*

En la figura 4.16 se representa  $k$  en torno al borde de absorción  $M_{4,5}$  del Eu metálico, junto con los datos de Thole *et al.*<sup>16</sup> y Henke *et al.*<sup>21</sup>. Los datos de Thole *et al.* se han reescalado para ajustar la altura de los picos, ya que en las ordenadas no aparecen las unidades. En este trabajo hemos obtenido dos picos principales para el Eu en  $1129.8 \pm 0.5$  y  $1158.0 \pm 0.5$  eV, y uno secundario en  $1133.8 \pm 0.5$  eV. Thole *et al.*<sup>16</sup> midieron tres picos similares situados en energía entre  $\sim 1.5$  y 3.0 eV menores. Bonnelle *et al.*<sup>28</sup> mencionaron que el Eu metálico tiene un pico en 1126.8 eV, 1.3 eV por debajo del que obtuvimos en este trabajo. Los valores que aparecen en las tablas para las

posiciones de los bordes  $M_5$  y  $M_4$  son 1130.9 y 1160.6 eV, respectivamente<sup>38</sup>, los cuales están desplazados 1.1 y 2.6 eV hacia energías mayores que los obtenidos en este trabajo. En 1481.4 eV encontramos un pico que atribuimos al borde  $M_3$ , situado en 1480.6 eV<sup>38</sup>.



**Figura 4.16.** Coeficiente de extinción del Eu en torno al borde de absorción  $M_{4,5}$ , junto con los datos de la literatura.

#### 4.3.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig

A continuación vamos a extender el conjunto de valores de  $k$  obtenido con los datos disponibles en la literatura para poder calcular  $n$  utilizando las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig. Entre 1400 y  $3 \times 10^4$  eV utilizamos los datos de Henke *et al.* procedentes de la página *web* del CXRO<sup>20</sup>, y adaptamos los dos conjuntos de datos con una conexión suave. Para energías todavía mayores, se utilizan los valores calculados por Chantler *et al.*<sup>23</sup> hasta  $1.5 \times 10^5$  eV. La extrapolación a energía infinita se realiza manteniendo constante la pendiente de los datos de Chantler *et al.* representados en escala doble logarítmica. Para energías menores que las nuestras, usamos los datos de Endriz y Spicer<sup>33</sup> obtenidos a partir de medidas de reflectancia en el intervalo 1-11.6 eV, que extendieron hasta 0.3 eV usando los datos de reflectancia de Müller<sup>31</sup>. Como Müller realizó las medidas de reflectancia a través de ventanas de zafiro sobre las cuales se evaporaron las láminas de Eu, Endriz y Spicer tuvieron que reescalar los datos de Müller para ajustar los dos conjuntos de datos. Como un modelo de Drude simple no se ajusta bien a los datos disponibles, Endriz y Spicer desarrollaron un modelo de Drude para extender los datos de reflectancia hasta energía cero, en el cual uno de los parámetros puede variar de forma lineal entre 0 y 0.3 eV. Nosotros intentamos seguir este modelo pero los parámetros que encontramos eran distintos de los obtenidos por

Endriz y Spicer para el Eu. Además, como los valores de reflectancia obtenidos por Endriz y Spicer y los valores de reflectancia obtenidos Müller no coinciden y es necesario reescalarlos para ajustarlos, decidimos no utilizar los datos de Müller. En vez de eso, decidimos proceder de la siguiente forma. Extrapolamos los datos de Endriz y Spicer desde 1 a 0 eV con un nuevo modelo de Drude. Los parámetros de Drude los calculamos de la siguiente forma: calculamos la conductividad utilizando los datos experimentales de la resistividad del Eu<sup>39</sup>, obteniendo  $\sigma = 1.01 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , y la energía de plasma del electrón a partir del pico de la función de pérdidas que aparece en la Tabla II de Endriz y Spicer, resultando  $E_p = \hbar\omega_p = 8.66 \text{ eV}$ . El tiempo de relajación correspondiente para estos parámetros es  $\tau = 7.28 \times 10^{-16} \text{ s}$ . Como este modelo de Drude no reproduce las medidas de reflectancia realizadas por Endriz y Spicer en 1 eV, decidimos utilizar una modificación del modelo de Drude. En el intervalo 0-1 eV permitimos que  $E_p$  y  $\tau$  varíen de la siguiente forma:

$$\tau(E) = \tau_0 \left[ 1 - A \left( \frac{E}{E_0} \right)^N \right] \quad (3.1)$$

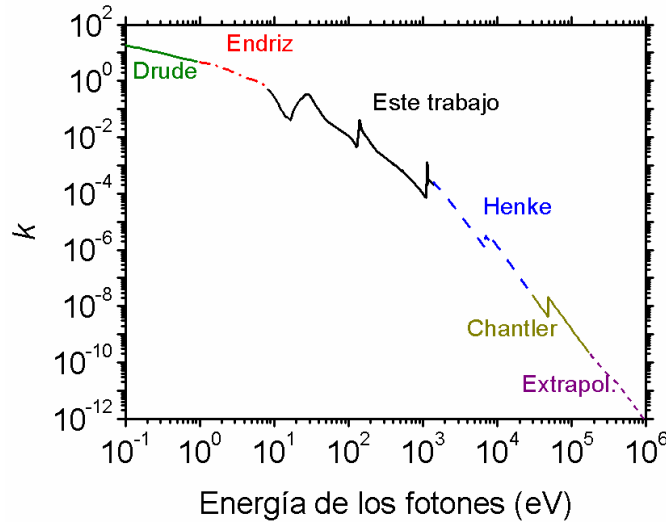
$$E_p(E) = E_{p0} \left[ 1 - B \left( \frac{E}{E_0} \right)^N \right] \quad (3.2)$$

donde  $E_0 = 1$  y  $N = 1$  ó  $0.5$ . Si hacemos una variación lineal de los parámetro de Drude ( $N = 1$ ) obtenemos una conexión abrupta con los datos de reflectancia de Endriz y Spicer en 1 eV; por el contrario, la variación de los parámetros de Drude con la raíz cuadrada en la energía ( $N = 0.5$ ) nos da como resultado una conexión suave en 1 eV. Por lo tanto adoptaremos esta última aproximación para extrapolar los datos de Endriz y Spicer a energía cero. En la tabla 4.1 se resumen los parámetros utilizados en el modelo de Drude.

Parámetros de Drude	$\tau_0$ $7.28 \times 10^{-16} \text{ s}$	$E_{p0}$ 8.66 eV
<b>Coefficientes</b>	$A$	$B$
$N = 1$	0.36	0.26
$N = 0.5$	0.35	0.27

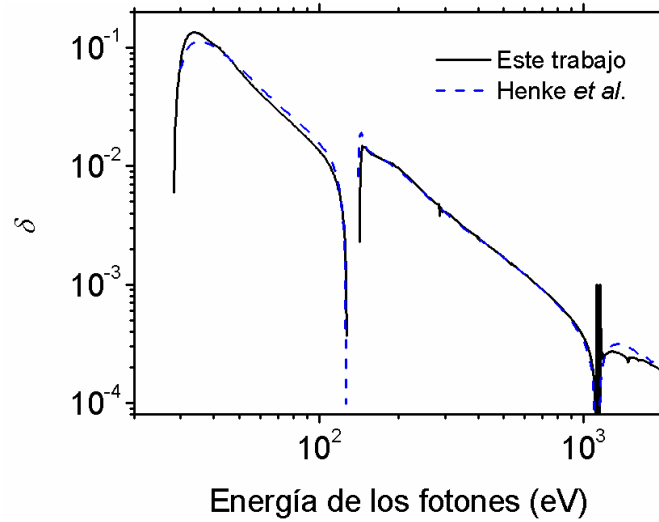
**Tabla 4.1.** Parámetros utilizados en el modelo de Drude, con  $E_0 = 1$ .

En la figura 4.17 se representa el conjunto de valores de  $k$  que se utiliza en el análisis de Kramers-Kronig para el cálculo de  $n$ .



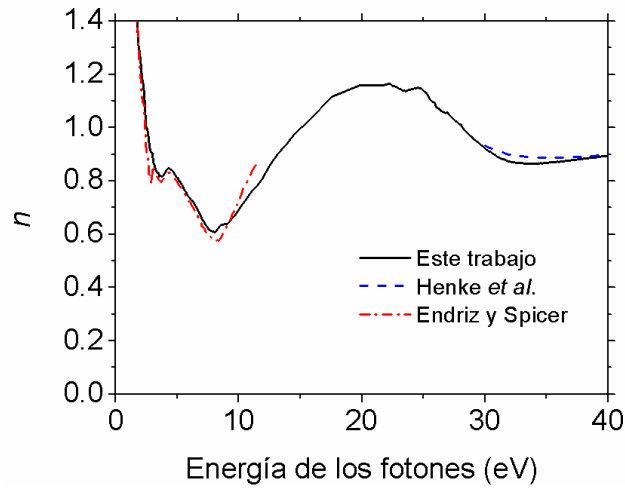
**Figura 4.17.** Conjunto de valores de coeficiente de extinción del Eu utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

En la figura 4.18 se representan los valores de  $\delta = 1 - n$  del Eu obtenidos a través de la ecuación 3.51.

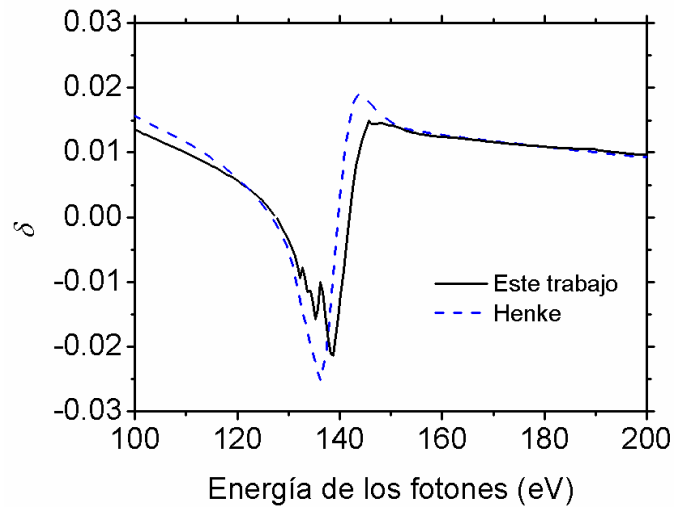


**Figura 4.18.**  $\delta = 1 - n$  en escala doble logarítmica obtenida utilizando las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig. También se representan los datos de Henke *et al.*

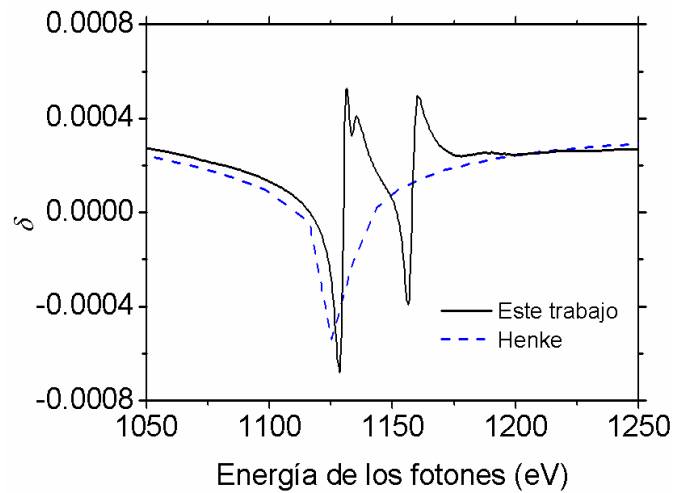
En las figuras 4.19, 4.20 y 4.21 se representa  $n$  o  $\delta = 1 - n$  en torno a los bordes de absorción  $O_{2,3}$ ,  $N_{4,5}$ , y  $M_{4,5}$  del Eu, respectivamente. En la literatura sólo hemos encontrado los datos de Endriz y Spicer<sup>33</sup> y de Henke *et al.*<sup>21</sup> con los que comparar los resultados obtenidos.



**Figura 4.19.**  $n$  en el borde de absorción  $O_{2,3}$  del Eu y en una zona de baja absorción por debajo de él. También se representan los datos de la literatura.



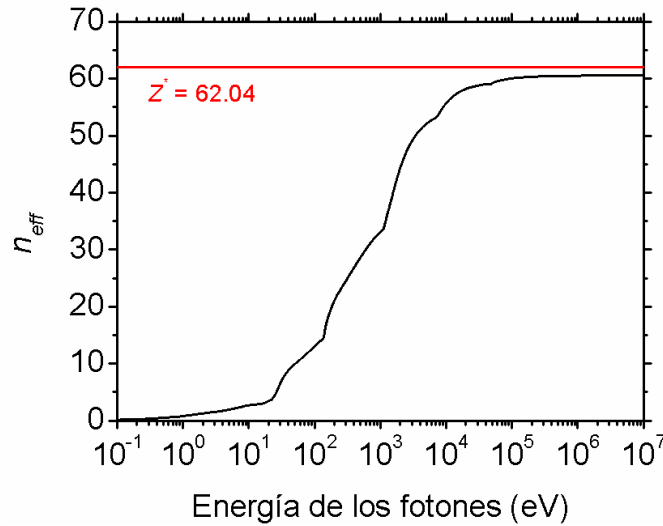
**Figura 4.20.**  $\delta = 1 - n$  en torno al borde de absorción  $N_{4,5}$  del Eu, junto con los datos de Henke *et al.*



**Figura 4.21.**  $\delta = 1 - n$  en torno al borde de absorción  $M_{4,5}$  del Eu, junto con los datos de Henke *et al.*



La validez del conjunto de datos de  $k$  utilizado en el análisis de Kramers-Kronig la podemos comprobar a través de la regla  $f$  expresada en la ecuación 3.53. El número atómico del Eu es  $Z = 63$ , que con las correcciones relativistas se convierte en  $Z^* = 62.04$ . En el límite de altas energías, el número efectivo de electrones obtenido es 60.54, un 2.4% menor que el valor de  $Z^*$ . En la figura 4.22 se representa los valores de  $n_{eff}$  obtenidos en función de la energía de los fotones. La principal contribución a  $n_{eff}$  proviene del intervalo entre  $\sim 1$  y  $6 \times 10^5$  eV. Al igual que en el caso del Pr, las diferencias entre el valor de  $n_{eff}$  obtenido y  $Z^*$  pueden ser atribuidas a imprecisiones en la determinación de los espesores, a errores en la extrapolación a bajas energías de los datos de  $k$ , y en las medidas de transmitancia, además de que es posible que la densidad de las láminas sea algo menor que la del material masivo.



**Figura 4.22.** Número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a las propiedades ópticas del Eu en función de la energía de los fotones.

La validez del conjunto de  $n$  se comprueba utilizando la regla de suma inercial expresada en la ecuación 3.55. El valor del parámetro de control obtenido es  $\zeta = -0.0001$ , que está dentro de los límites propuestos por Shiles *et al.*<sup>26</sup> ( $|\zeta| < 0.005$ ). Por lo tanto, teniendo en cuenta el resultado de estas dos evaluaciones podemos concluir que los conjuntos de  $k$  y  $n$  obtenidos son congruentes.

Por lo tanto, en este trabajo hemos obtenido el primer conjunto de constantes ópticas del Eu entre 8.3 y 1400 eV, excepto en el intervalo 8.3-11.6 eV donde ya estaban disponibles los valores de Endriz y Spicer<sup>33</sup>.

## 4.4. Tulio

### 4.4.1. Introducción

Otro material que resulta interesante *a priori* es el Tm, que al igual que para el Pr y para el Eu los datos que podemos encontrar sobre él en la literatura son muy escasos. Muchos de los trabajos realizados ya se comentaron durante el estudio del Pr y del Eu, como los de Gribovskii *et al.*<sup>12</sup>, Zimkina *et al.*<sup>14</sup>, Fomichev *et al.*<sup>15</sup>, Thole *et al.*<sup>16</sup>, Fischer y Baun<sup>27</sup> y Netzer *et al.*<sup>19</sup>. Pétrakian<sup>40</sup> midió la reflectancia y la transmitancia de laminas de Tm de diferentes espesores en el intervalo 1.55-6.2 eV; desafortunadamente no hay datos sobre el espesor de las láminas y, por lo tanto, el coeficiente de absorción no se puede deducir. Pompa *et al.*<sup>41</sup> midieron el coeficiente de absorción de láminas delgadas de Tm y de otros lantánidos en el borde de absorción  $M_{4,5}$ , pero los datos que proporcionan están en unidades arbitrarias. Tracy<sup>30</sup> obtuvo el espectro de absorción de vapores de Tm en el intervalo ~21-40 eV. Padalia *et al.*<sup>42</sup> obtuvieron el espectro de absorción del Tm y de otros lantánidos en el borde de absorción  $L_{2,3}$ . Weaver y Lynch<sup>43</sup> midieron la reflectancia de cristales orientados de Tm y de otros lantánidos en el intervalo 0.2-4.4-eV, obtuvieron la absorción a partir de estas medidas y calcularon la conductividad con un análisis de Kramers-Kronig. En un trabajo posterior, utilizaron estos datos para obtener la constante dieléctrica compleja y las constantes ópticas  $n$  y  $k$ <sup>44</sup>. Knyazev<sup>45</sup> midió la reflectancia de muestras de Tm policristalino y obtuvieron las constantes ópticas del Tm en el intervalo 0.06-4.9 eV a 293 K y a otras temperaturas. Knyazev y Bolotin<sup>46</sup> midieron la reflectancia de cristales de Tm a 78 y 293 K y calcularon las constantes ópticas tanto para el vector campo eléctrico paralelo como perpendicular al eje cristalino en el intervalo 0.31-5.63-eV. Además de las medidas ópticas, también se puede encontrar otro tipo de estudios. Bakulin *et al.*<sup>47</sup> midieron las pérdidas de energía característica de los electrones en muestras de Tm y determinaron las energías de excitación de las oscilaciones del plasma y las excitaciones intrabanda. Kaendl *et al.*<sup>36</sup> obtuvieron la absorción de rayos X a través de medidas del rendimiento electrónico total del  $Tm_2O_3$  y de algunos compuestos intermetálicos de Tm en el borde de absorción  $M_{4,5}$ . Johansson *et al.*<sup>48</sup> obtuvieron el coeficiente de fotoabsorción del Tm a través de medidas del rendimiento electrónico en el borde de absorción  $N_{4,5}$ . Nicklin *et al.*<sup>49</sup> midieron el rendimiento electrónico total de láminas de Tm en el borde de absorción  $N_{4,5}$ . Dzionk *et al.*<sup>50</sup>

obtuvieron el espectro de rendimiento fotoiónico del Tm y de otros lantánidos. Además de las referencias anteriores, Weaver *et al.*<sup>44</sup> y Ward<sup>51</sup> hicieron un resumen de los datos publicados de las constantes ópticas del Tm y de otros lantánidos.

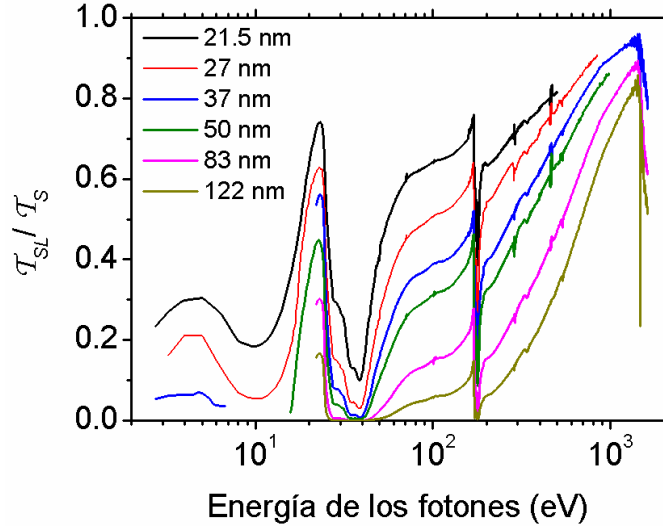
#### 4.4.2. Preparación de las muestras

El objetivo de este trabajo es la determinación de las constantes ópticas del Tm en el intervalo espectral 2.75-1600 eV a partir de medidas de transmitancia. Tanto la deposición como la caracterización *in situ* de las láminas de Tm se realizaron en la línea de haz BEAR del sincrotrón ELETTRA en condiciones de UHV. Las láminas de Tm de 99.95% de pureza de la casa LTS Chem. Inc. se depositaron por EBE sobre sustratos de lámina delgada de carbono con rejillas de níquel tipo 117, cuya transmitancia nominal es del 88.6%. La distancia entre el crisol de tántalo utilizado y el sustrato es de 200 mm. La velocidad de deposición se mantuvo en  $\sim 0.07$  nm/s, y durante las deposiciones el espesor de las láminas se controló con una microbalanza de cuarzo. Para las medidas de transmitancia se depositaron tres láminas de Tm de forma sucesiva sobre dos sustratos, sin romper el vacío. Después de cada deposición se hicieron medidas de la señal transmitida en distintas posiciones de la muestra para evaluar la uniformidad de la lámina depositada, obteniéndose variaciones relativas menores que el 0.5% en 140 eV. Las muestras se colocaron en la misma posición para todas las medidas, con una incertidumbre de 0.5 mm. Estimamos que la incertidumbre total en las medidas de transmitancia es del orden del 2%. Las medidas se realizaron con una apertura vertical en las rendijas de salida de 100  $\mu\text{m}$ , igual que en el caso del Eu, de forma que el ensanchamiento espectral del monocromador es el mismo en ambos casos. Al lado de cada sustrato también se colocó un testigo de vidrio para poder calcular el espesor a través de medidas de reflectancia en función del ángulo en una energía adecuada. Los espesores de las láminas de Tm depositadas son 21.5, 27, 37, 50, 83 y 122 nm.

#### 4.4.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$

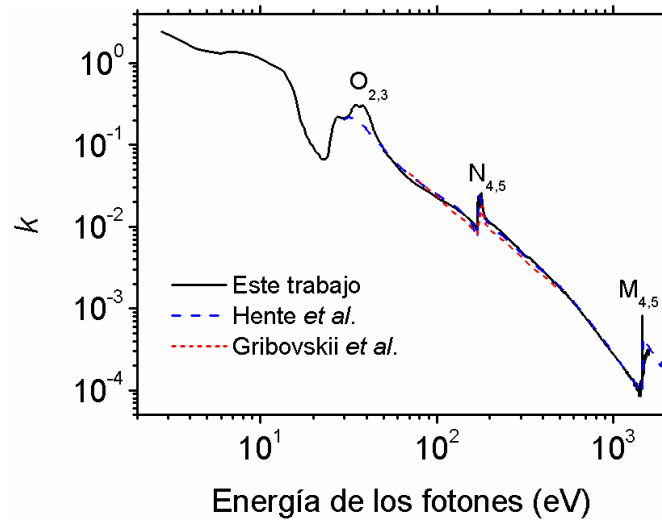
En la figura 4.23 se representa la transmitancia de láminas de Tm de diferentes espesores normalizada a la transmitancia del sustrato. Podemos observar que se obtiene una zona en bajas energías donde la transmitancia es relativamente alta, con un máximo en 23 eV. Esto significa que el Tm, al igual que otras tierras raras, también es un material prometedor para recubrimientos en el intervalo  $\sim 17$ -25 eV. En la figura 4.23

podemos ver tres zonas donde la transmitancia es alta, con máximos en  $\sim 1425$ , 169 y 23 eV, justo por debajo de los bordes de absorción  $M_{4,5}$ ,  $N_{4,5}$ , y  $O_{2,3}$  del Tm, respectivamente.



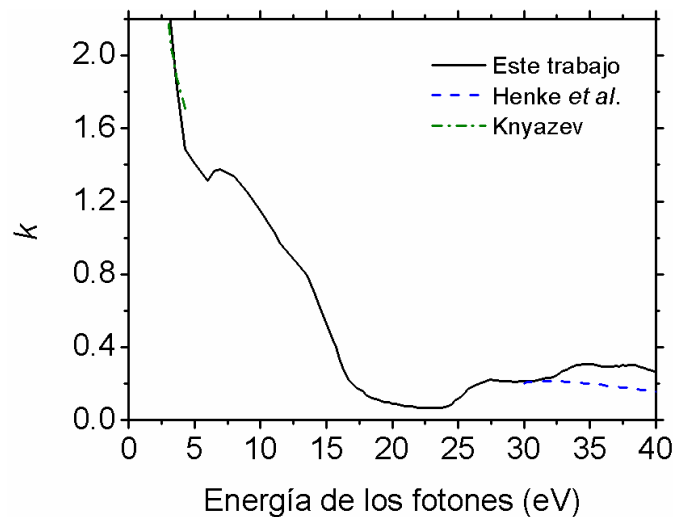
**Figura 4.23.** Transmitancia de láminas de Tm de diferentes espesores normalizada a la transmitancia del sustrato.

Cuando la reflectancia es independiente del espesor de las láminas, podemos calcular  $k$  a través de la ecuación 3.47. Sin embargo, para las energías en las que la reflectancia es lo suficientemente grande como para no poder ser despreciada, como en el intervalo 2.75-50 eV, utilizaremos un método iterativo. Comenzamos obteniendo un conjunto de valores de  $k$  iniciales aplicando la ecuación 3.47 a las medidas de transmitancia en cada energía de ese intervalo. Con estos valores, junto con el resto de valores de  $k$  en todo el espectro, calculamos  $n$  con un análisis de Kramers-Kronig. Una vez obtenido este conjunto inicial de  $n(E)$  y  $k(E)$ , calculamos la transmitancia del Tm a través de las relaciones de Fresnel, la comparamos con la transmitancia determinada de forma experimental en el intervalo 2.75-50 eV y reducimos las diferencias entre ambas modificando  $k$ . Estos valores modificados constituyen una segunda estimación de  $k(E)$ , a partir de los cuales se puede obtener una segunda estimación de  $n(E)$ . Este proceso se repite hasta obtener los valores de transmitancia que se ajusten mejor a los valores experimentales. El coeficiente de extinción obtenido a partir de las medidas de transmitancia se representa en la figura 4.24, junto con los datos disponibles en la literatura. Los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup> se calcularon utilizando una densidad de 9.33 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 4.24.** Coeficiente de extinción del Tm en escala doble logarítmica obtenido a partir de medidas de la transmitancia. También se representan los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup> y Gribovskii *et al.*<sup>12</sup>.

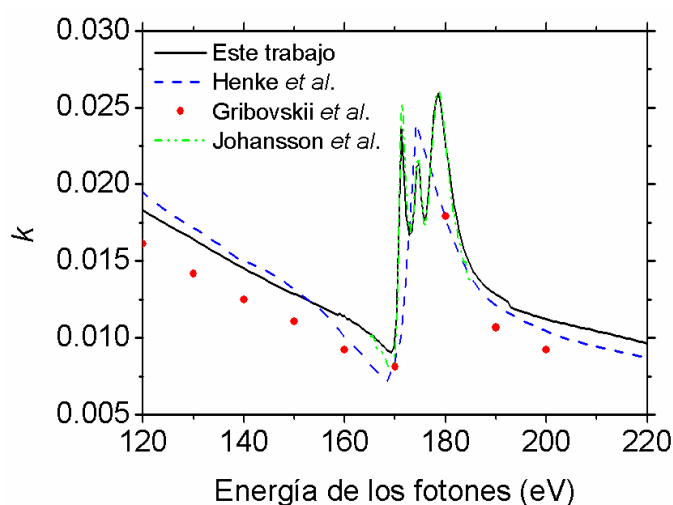
En la figura 4.25 se muestra  $k$  en torno al borde de absorción  $O_{2,3}$  del Tm, junto con los valores de Knyazev<sup>45</sup>. En  $\sim 23$  eV se obtiene el valor mínimo de  $k$ , que es de 0.067. Si observamos la tabla 4.2, se puede comprobar que esta energía es similar a la obtenida para otros lantánidos. Las propiedades ópticas del Tm hacen que sea un material prometedor para filtros de transmitancia o multicapas reflectantes. Sin embargo, al igual que sus vecinos en la tabla periódica, el Tm es un material reactivo, lo que puede complicar su aplicación para recubrimientos ópticos.



**Figura 4.25.**  $k$  del Tm en torno al borde de absorción  $O_{2,3}$ , junto con los datos de Knyazev y Henke *et al.*

En la figura 4.26 se representan los valores de  $k$  del Tm en torno al borde  $N_{4,5}$ , junto con los datos de Gribovskii *et al.*<sup>12</sup>, Johansson *et al.*<sup>48</sup> y Henke *et al.*<sup>21</sup>. En los

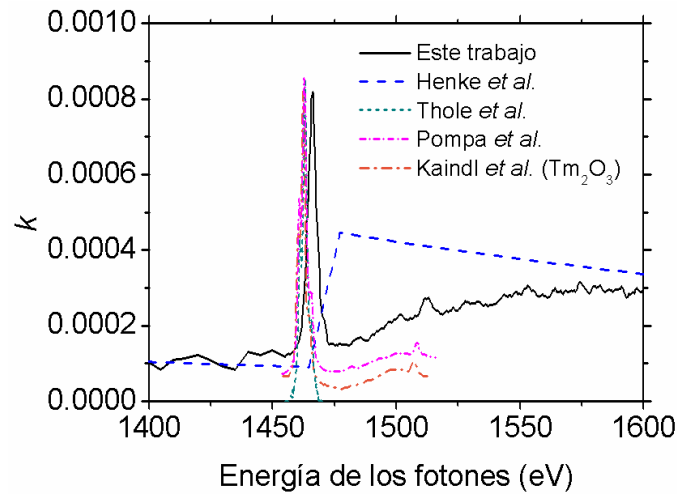
datos obtenidos podemos observar una estructura con tres picos en 171.25, 174.75 y 178.75 eV, relacionados con las transiciones entre las capas 4d y 4f. Fomichev *et al.*<sup>15</sup> obtuvieron tres picos en 171.6, 174.6 y 178.5 eV, mientras que los picos obtenidos por Johansson *et al.*<sup>48</sup> están situados en 171.4, 174.7 y 178.6 eV. Los dos conjuntos están desplazados respecto del nuestro entre 0.05 y 0.35 eV. Por otra parte, Nicklin *et al.*<sup>49</sup> midieron el rendimiento electrónico total de laminas de Tm depositadas sobre plata y encontraron tres picos en 174.4, 177.5 y 181.3 eV, los cuales están desplazados  $\sim 3$  eV respecto de los obtenidos en este trabajo. Esta diferencia puede ser originada por una modificación de las propiedades químicas del Tm al ser depositado sobre plata.



**Figura 4.26.**  $k$  del Tm en torno al borde de absorción  $N_{4,5}$ , junto con los datos procedentes de la literatura.

En la figura 4.27 se muestra  $k$  en torno al borde de absorción  $M_{4,5}$  del Tm, con los datos procedentes de la literatura. Los datos de Thole *et al.*<sup>16</sup> están representados en unidades arbitrarias, por lo que han sido reescalados para ajustarlos a los datos obtenidos. Pompa *et al.*<sup>41</sup> obtuvieron datos de absorción a través de medidas de transmitancia realizadas con un ángulo de incidencia de  $64^\circ$  respecto de la normal. Sus valores aparecen en unidades arbitrarias, por lo que también se reescalaron. Además sugirieron que sus láminas de Tm podrían estar oxidadas casi por completo. Los datos de Kaindl *et al.*<sup>36</sup> corresponden a medidas del rendimiento electrónico total del  $Tm_2O$ . Todos los conjuntos de medidas presentan un pico principal, que en este trabajo está situado en 1466.3 eV y en los trabajos anteriores entre 1462.4 y 1463.2 eV. Además, en los trabajos previos podemos observar dos picos secundarios, estando el más alto situado entre 1464.8 y 1465.8 eV, mientras que nosotros sólo encontramos un hombro

que podría estar ocultando un pico entre 1470 y 1471 eV. El Tm tiene el borde  $M_4$  más débil que el  $M_5$ , en comparación con otros lantánidos previamente caracterizados ( $Ce^4$ ,  $Pr^{52}$  y  $Eu$ ; **Error! Marcador no definido.**). Nosotros encontramos un pico ancho y débil, que atribuimos al borde  $M_4$ , centrado en 1511.25-1513.75 eV. Los picos encontrados por Thole *et al.*<sup>16</sup> y Kaindl *et al.*<sup>36</sup> están centrados en  $1508.1 \pm 1$  y 1507 eV, respectivamente. Fischer y Baun<sup>27</sup> midieron la posición de los bordes  $M_5$  y  $M_4$  a partir de medidas de absorción en muestras de Tm y otros lantánidos, sin estar completamente claro si están oxidadas o no. Para el Tm encontraron el borde  $M_5$  en 1,456.2 eV y el borde  $M_4$  en 1506.6 eV. Bearden y Burr<sup>38</sup> situaron los bordes  $M_5$  y  $M_4$  del Tm en 1467.7 y 1514.6 eV, respectivamente.

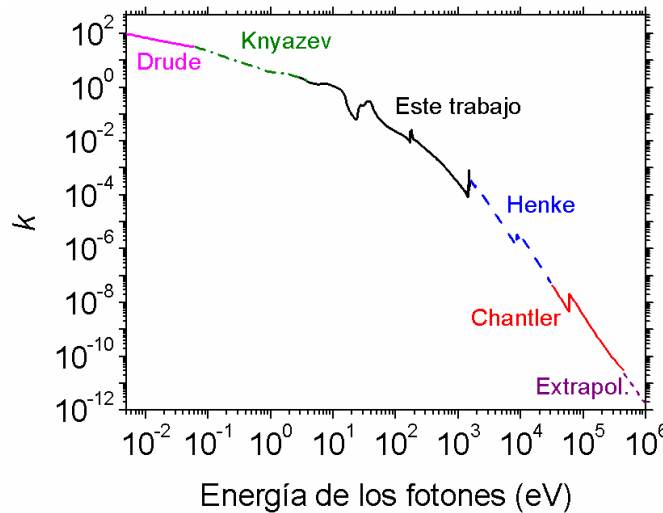


**Figura 4.27.**  $k$  del Tm en torno al borde de absorción  $M_{4,5}$ , junto con los datos procedentes de la literatura.

#### 4.4.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig

Para calcular la parte real de índice de refracción del Tm utilizando las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig necesitamos extender el conjunto de valores del coeficiente de extinción obtenido con los datos procedentes de la literatura y extrapolaciones. Entre 1600 y  $3 \times 10^4$  eV utilizamos los datos de Henke procedentes de la página *web* del CXRO<sup>20</sup>; los dos conjuntos de datos se acoplaron con una conexión suave. Para energías todavía mayores, se utilizan los cálculos de Chantler *et al.*<sup>23</sup> hasta  $4.3 \times 10^5$  eV. La extrapolación a energía infinita se realiza manteniendo constante la pendiente de los datos de Chantler *et al.* representados en escala doble logarítmica. Para energías más pequeñas que las nuestras utilizamos los datos de Knyazev<sup>45</sup>, que cubren

un intervalo espectral ancho y se obtuvieron utilizando muestras policristalinas, lo que sugiere que las muestras no producirán birrefringencia. Los datos de Knyazev y Bolotin<sup>46</sup> y Weaver y Lynch<sup>43</sup> proceden de la caracterización de cristales simples, por lo que sería necesario hacer algún tipo de media de los dos conjuntos (ordinario y extraordinario) de constantes ópticas. Los valores de  $k$  de Knyazev<sup>45</sup> se modificaron en el intervalo 1-2.75 eV con el fin de conseguir una conexión suave con los datos obtenidos en este trabajo. Para la extrapolación a energía cero, se ajustan los datos Knyazev<sup>45</sup> a un modelo de Drude. En la figura 4.28 se muestra el conjunto de valores de  $k$  del Tm utilizado para el cálculo de  $n$  mediante el análisis de Kramers-Kronig. En el intervalo 2.75-50 eV se utilizaron los valores de  $k$  obtenidos a partir del proceso iterativo descrito en la sección anterior.



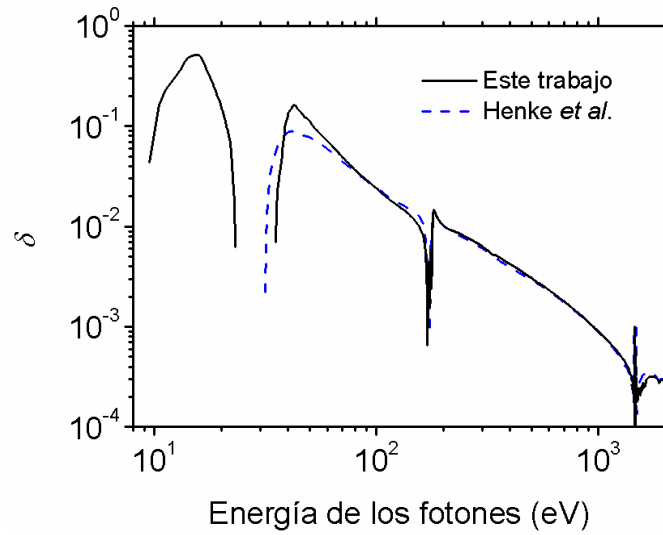
**Figura 4.28.** Conjunto de valores del coeficiente de extinción del Tm utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

En la figura 4.29 se representan los valores de  $\delta = 1 - n$  obtenidos utilizando los datos representados en la figura 4.28, junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>.

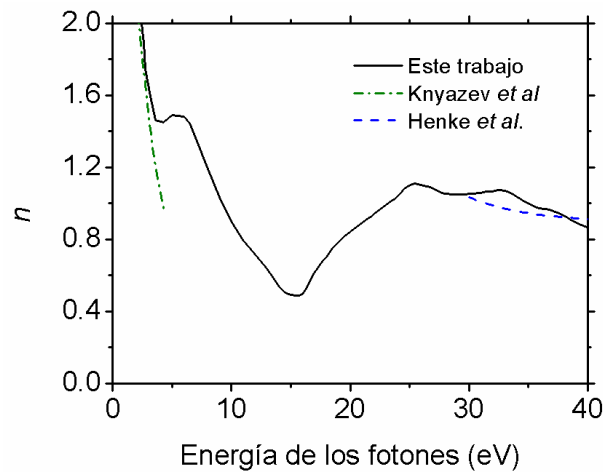
En la figura 4.30 se representa  $n$  en torno al borde de absorción O<sub>2,3</sub> del Tm, junto con los datos de Knyazev<sup>45</sup> y Henke *et al.*<sup>21</sup>.

En las figuras 4.31 y 4.32 se representa  $\delta = 1 - n$  en los bordes de absorción N<sub>4,5</sub> y M<sub>4,5</sub> del Tm, respectivamente, junto con los datos de Henke *et al.*<sup>21</sup>.

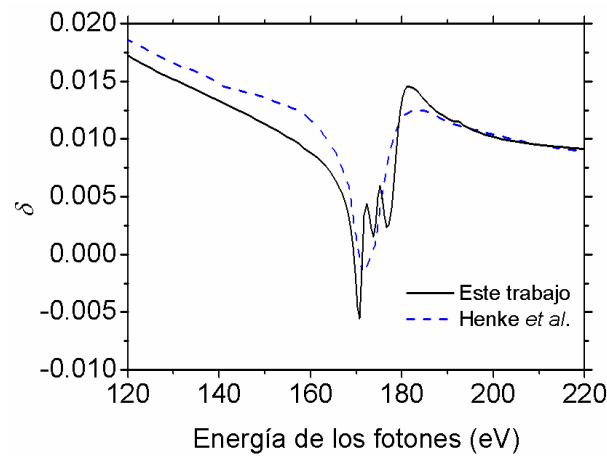




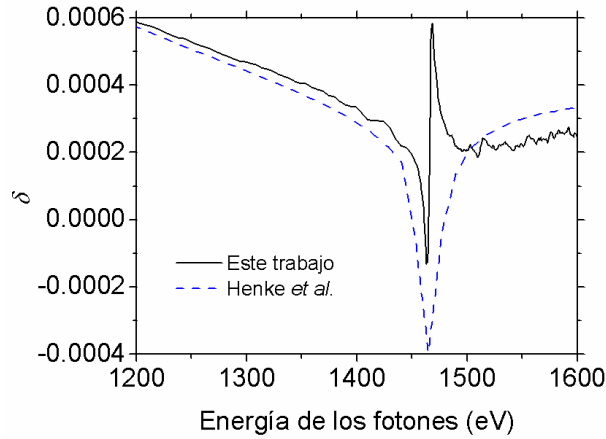
**Figura 4.29.**  $\delta = 1 - n$  del Tm determinada mediante el análisis de Kramers-Kronig, junto con los datos de Henke *et al.*



**Figura 4.30.**  $n$  en el borde de absorción  $O_{2,3}$  del Tm y en una región de baja absorción en energías menores. También se representan los datos procedentes de la literatura.

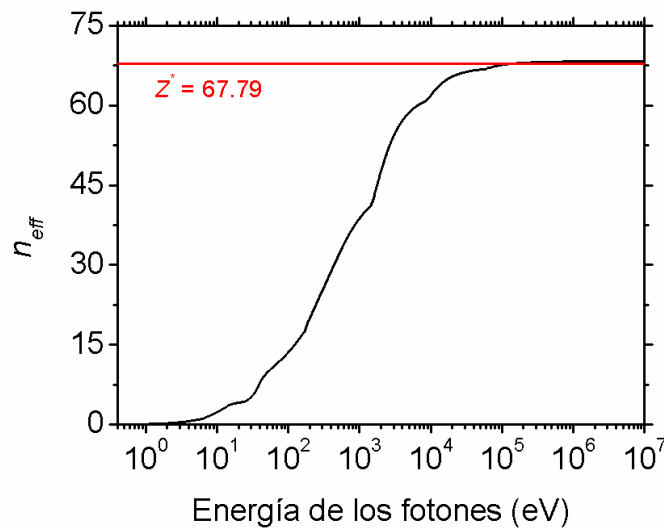


**Figura 4.31.**  $\delta = 1 - n$  en el borde absorción  $N_{4,5}$  del Tm, junto con los datos de Henke *et al.*



**Figura 4.32.**  $\delta = 1 - n$  en el borde absorción  $M_{4,5}$  del Tm, junto con los datos de Henke *et al.*

La validez del conjunto de valores del coeficiente de extinción utilizado en el análisis de Kramers-Kronig la comprobamos con la regla  $f$ . El número atómico del Tm es  $Z = 69$ , al que le corresponde un valor corregido de  $Z^* = 67.79$ . En el límite de altas energías, el número efectivo de electrones obtenido es  $n_{eff} = 68.30$ , un 0.75% mayor que el valor de  $Z^*$ . La mayor contribución a  $n_{eff}$  proviene del intervalo entre  $\sim 1$  y  $6 \times 10^5$  eV. La pequeña diferencia entre ambos valores se atribuye a imprecisiones en la determinación del espesor, en las medidas de la transmitancia y en los datos de  $k$  utilizados en las extrapolaciones de energía. Los valores de  $n_{eff}$  obtenidos se representan en la figura 4.33.



**Figura 4.33.** Número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a las propiedades ópticas del Tm en función de la energía de los fotones.

Para la comprobación de la validez del conjunto de valores de  $n$  obtenido se utiliza la regla de suma inercial, obteniendo un valor del parámetro de control de  $\zeta = -0.0006$ , que se encuentra dentro del límite ( $|\zeta| < 0.005$ ) sugerido por Shiles *et al.*<sup>26</sup>. Por lo tanto, estos dos resultados sugieren una buena congruencia de los conjuntos de valores de  $k$  y  $n$  obtenidos.

Los valores de  $n$  del Tm obtenidos en este trabajo son los primeros determinados experimentalmente en todo el intervalo espectral de medida por encima de 5 eV. Asimismo, los valores de  $k$  también son los primeros determinados experimentalmente en todo el intervalo espectral de medida por encima de 5 eV, excepto para los intervalos 70-200 eV y 200-500 eV, donde ya existían datos, aunque el muestreo empleado fue muy grueso.

## 4.5. Magnesio

### 4.5.1. Introducción

El Mg tiene una zona de baja absorción por debajo del borde de absorción  $L_3$  (49.5 eV), lo que lo convierte en un material interesante para filtros y multicapas en el EUV. De hecho, varios grupos han desarrollado recientemente multicapas basadas en Mg<sup>53,54,55,56,57,58</sup>. En la literatura podemos encontrar varios autores que han estudiado las propiedades de las láminas del Mg en el EUV. Sabine<sup>59</sup> midió la reflectancia de láminas de Mg depositadas por evaporación sobre una lámina de cromo en el intervalo espectral 2.6-31 eV. Townsend<sup>60</sup> determinó el coeficiente de absorción de láminas de Mg autoportadas entre 35.4 y 155.0 eV. Kroger y Tomboulia<sup>61</sup> utilizaron medidas de transmitancia para determinar el coeficiente de absorción en todo el rango espectral entre 16.5 y 56.4 eV. Daudé *et al.*<sup>62,63</sup> determinaron las constantes ópticas de láminas de Mg depositadas por evaporación en UHV entre 5.0 y 24.8 eV a partir de medidas de reflectancia. Hagemann *et al.*<sup>64</sup> midieron la transmitancia de láminas delgadas de Mg depositadas por ETC en el intervalo espectral 45-154 eV y calcularon el coeficiente de absorción; debido a que el Mg es un material muy reactivo en contacto con la atmósfera, las láminas de Mg se protegieron depositando sobre ambas caras una lámina de carbono de 5 nm. Completando sus medidas con datos de la literatura e interpolaciones obtuvieron un conjunto de constantes ópticas del Mg entre 0.07 y 50000 eV. Gullikson

*et al.*<sup>65</sup> midieron el coeficiente de absorción, en el intervalo de 25 a 50 eV, de láminas de Mg depositadas por *sputtering* magnetrón en corriente continua y protegidas por ambas caras con láminas de silicio de 5 nm. Con el fin de poder evaluar la posición de la energía de un borde de absorción, Seely *et al.*<sup>66</sup> determinaron de forma precisa la energía del borde de absorción  $L_{2,3}$  del Mg a través de medidas de transmitancia de filtros basados en Mg, protegido por ambas caras con láminas de aluminio.

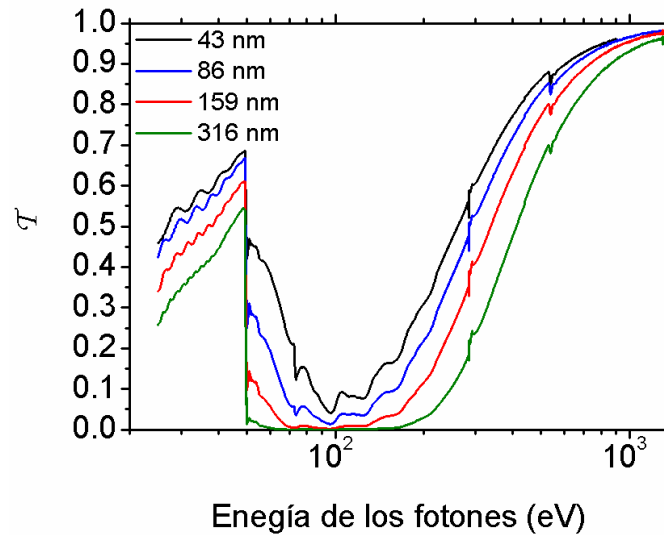
#### 4.5.2. Preparación de las muestras

En este trabajo hemos determinado las constantes ópticas del Mg entre 25 y 1300 eV utilizando medidas de transmitancia. Las láminas de Mg utilizadas se depositaron en el equipo experimental del LBNL mediante la técnica de *sputtering* magnetrón en corriente continua. Durante la deposición, la presión base del sistema era  $10^{-5}$  Pa, y se utilizó una presión de argón de 0.133 Pa. Como ya mencionamos anteriormente, debido a la gran absorción de los materiales en el rango espectral de trabajo, no podremos utilizar los substratos convencionales para las medidas de la transmitancia. En este caso se han utilizado láminas autosoportadas de Mg de diferentes espesores protegidas por ambas caras con láminas de 25 nm de aluminio, fabricadas siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.3. Se prepararon cuatro muestras con 43, 86, 159 y 316 nm de Mg, siendo la velocidad de deposición del Mg de 1.5 nm/s.

Las medidas de transmitancia de las láminas de Mg entre 25 y 1300 eV se realizaron *ex situ* en la línea de haz 6.3.2 del sincrotrón ALS. Con el fin de verificar los espesores depositados, antes de separar las láminas del substrato de silicio se realizaron medidas de reflectancia en función del ángulo en 48.6 eV.

#### 4.5.3. Transmitancia y coeficiente de extinción $k$

La figura 4.34 muestra la transmitancia de las tricapas de Al/Mg/Al para los diferentes espesores de Mg. Se puede ver una zona de alta transmitancia por debajo del borde de absorción  $L_{2,3}$  en 49.8 y 50.1 eV. Las oscilaciones en  $\sim 280$  eV (borde de absorción K del carbono) y 541 eV (borde de absorción K del oxígeno) son debidas a la presencia de algún contaminante en la superficie de la muestra. La transmitancia obtenida para la muestra con 43 nm de Mg por encima de 900 eV es incompatible con la transmitancia obtenida para el resto de muestra, por lo que hemos decidido descartarla.

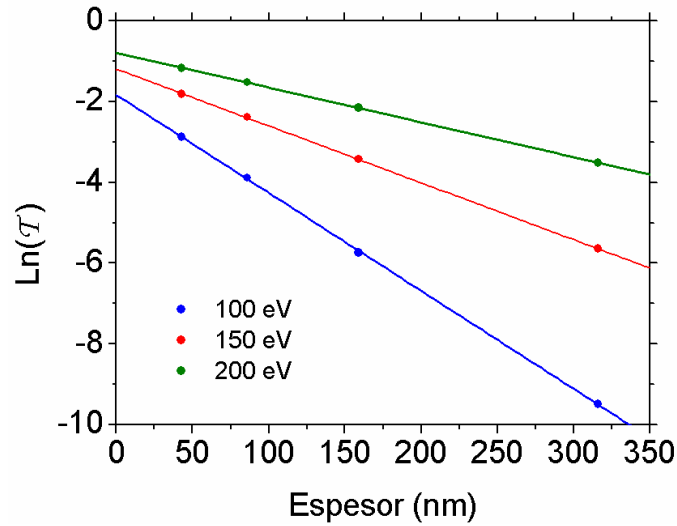


**Figura 4.34.** Transmitancia de láminas de Mg de diferentes espesores protegidas por ambas caras con una lámina de aluminio de 25 nm.

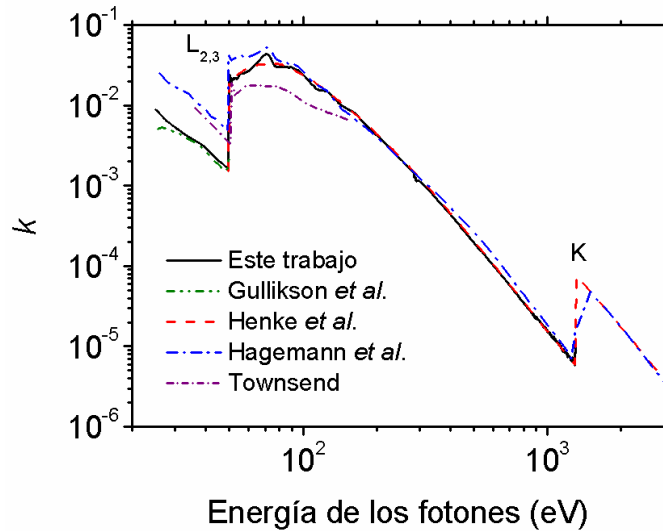
Esta incompatibilidad se atribuye a que en altas energías el flujo de radiación es muy débil y la señal medida muy ruidosa. Podemos ver cómo todas las curvas presentan unas oscilaciones entre 25 y 50 eV debidas a las interferencias de las reflexiones múltiples en las intercaras entre Al/Mg y Mg/Al. Al calcular el coeficiente de extinción utilizando estas medidas de transmitancia con el método de la pendiente (ecuación 3.47), pueden aparecer en  $k$  unas oscilaciones que no tienen sentido físico. Para evitarlo, se construye para cada curva de transmitancia una envolvente polinómica para los máximos de las oscilaciones y otra para los mínimos, y se calcula la media de las dos envolventes. Los nuevos valores de transmitancia para cada curva, que utilizaremos en la determinación de  $k$ , se calculan a través de la media de las dos envolventes.

En la figura 4.35 se muestra un ejemplo del procedimiento seguido para determinar el coeficiente de extinción utilizando medidas de transmitancia de muestras de diferentes espesores, descrito en la sección 3.2.1, para tres valores de la energía de los fotones incidentes.

En la figura 4.36 se puede ver el coeficiente de extinción obtenido para el rango espectral de 25-1300 eV, junto con los valores procedentes de la literatura de Gullikson *et al.*<sup>65</sup>, Henke *et al.*<sup>21</sup>, Hagemann *et al.*<sup>64</sup> y Townsend<sup>60</sup>. El máximo de absorción que se puede ver en la figura corresponde al borde de absorción  $L_{2,3}$ . La ausencia de picos cerca del borde K del carbono y del borde K del oxígeno indica que el procedimiento de cálculo elimina el efecto debido a la contaminación en la superficie de las muestras.

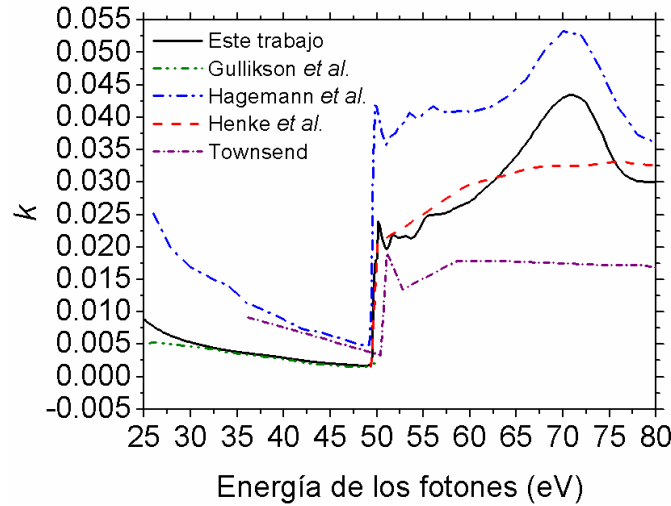


**Figura 4.35.** Determinación del coeficiente de extinción a través de las pendientes obtenidas al representar  $\ln(T)$  frente al espesor. Las líneas corresponden a ajustes lineales de los puntos.



**Figura 4.36.** Coeficiente de extinción del Mg obtenido en escala doble logarítmica, junto con los datos procedentes de la literatura.

En la figura 4.37 se muestra en detalle el coeficiente de extinción del Mg en las proximidades del borde de absorción  $L_{2,3}$ . También se representan los datos obtenidos por Gullikson *et al.*<sup>65</sup>, Henke *et al.*<sup>20</sup>, Hagemann *et al.*<sup>64</sup> y Townsend<sup>60</sup>. Los valores de Henke fueron obtenidos a través de la base de datos del CXRO utilizando una densidad para el Mg de  $1.738 \text{ g/cm}^3$ . Vemos que los resultados coinciden razonablemente con los datos de Gullikson *et al.* y Henke *et al.*, pero podemos observar que hay una diferencia mayor con los datos de Hagemann *et al.* y Townsend.



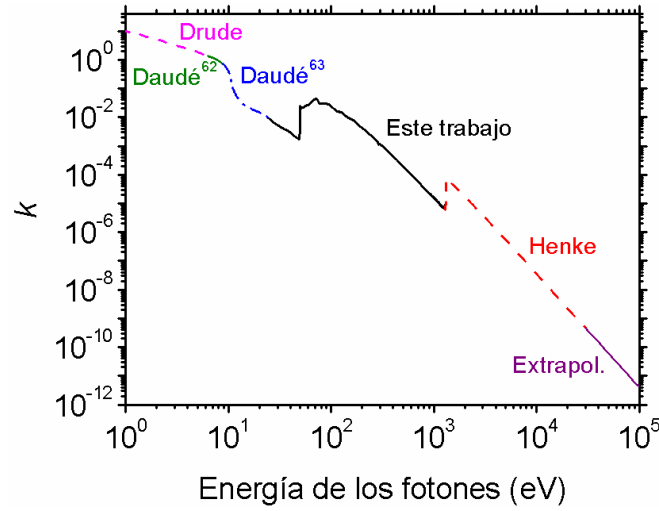
**Figura 4.37.** Coeficiente de extinción del Mg en torno al borde de absorción  $L_{2,3}$ , junto con los datos procedentes de la literatura.

#### 4.5.4. Índice de refracción $n$ . Análisis de Kramers-Kronig

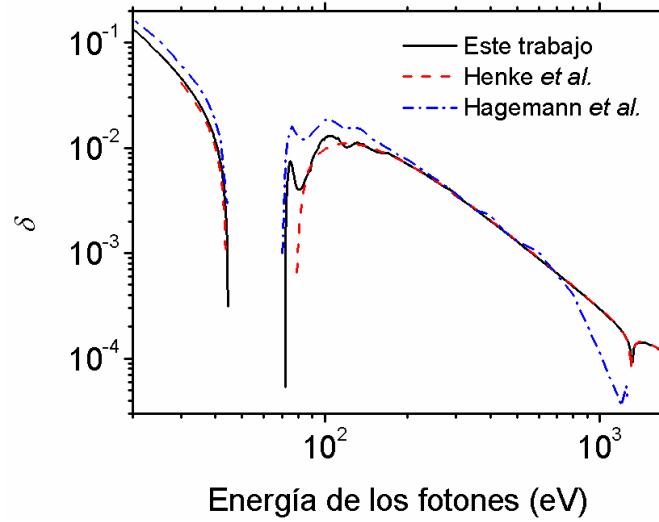
Para calcular  $n$  utilizando las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig vamos a extender los valores de  $k$  obtenidos utilizando los siguientes datos de la literatura. Entre 6.36 y 8.87 eV utilizamos los de Daudé *et al.*<sup>62</sup>. Entre 8.89 y 24.63 eV los de Daudé *et al.*<sup>63</sup>. Los dos conjuntos de datos se unieron haciendo una conexión suave. Para altas energías, utilizamos los valores de Henke disponibles en la base de datos del CXRO<sup>20</sup>. Gesell *et al.*<sup>67</sup> midieron *in situ* la reflectancia de láminas de Mg depositadas por evaporación entre 2 y 12 eV y ajustaron los datos obtenidos utilizando un modelo de Drude con  $\lambda_p = 118.2$  nm y  $\tau = 1.64 \times 10^{-15}$  s, donde tuvieron en cuenta el efecto de la rugosidad superficial en la reflectancia. Para extrapolar los datos de  $k$  desde 6.3 eV a energía cero utilizamos el modelo de Drude obtenido por Gesell *et al.* En la figura 4.38 se puede ver el conjunto total de valores utilizados en el análisis de Kramers-Kronig.

En la figura 4.39 se muestra  $\delta = 1 - n$ , en el intervalo espectral de 20 a 1700 eV, obtenido por integración de la ecuación 3.51. También se representan los datos disponibles en la literatura. En la figura 4.40 se representa  $\delta = 1 - n$  en torno al borde de absorción  $L_{2,3}$ . Los resultados obtenidos para  $\delta$  coinciden razonablemente con los datos de Henke *et al.*, y las diferencias con los datos de Hagemann *et al.* son mayores, al igual que en el caso de  $k$ .

Vamos a comprobar la validez del conjunto de datos del coeficiente de extinción a través de la regla  $f$ . El número atómico del Mg es  $Z = 12$ ; si tenemos en cuenta las correcciones relativistas obtenemos  $Z^* = 11.99$ .



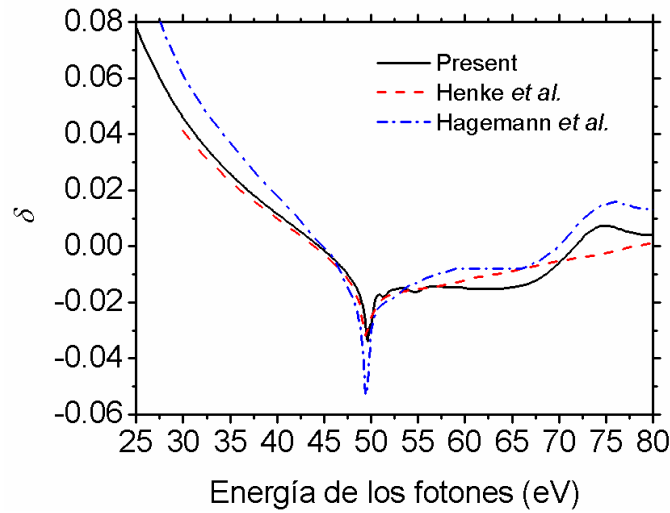
**Figura 4.38.** Conjunto de valores del coeficiente de extinción utilizado en el análisis de Kramers-Kronig para el cálculo del índice de refracción.



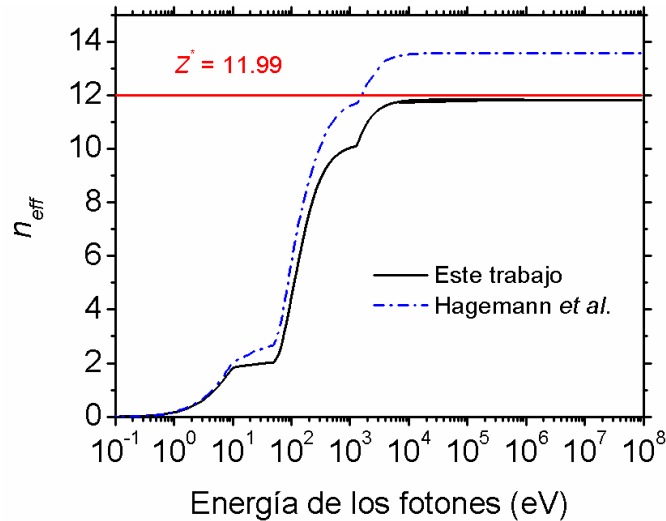
**Figura 4.39.**  $\delta = 1 - n$  del Mg determinada mediante el análisis de Kramers-Kronig entre 20 y 1700 eV, junto con los datos procedentes de la literatura.

El límite en altas energías del número de electrones que contribuyen a las propiedades ópticas de un átomo, calculado con los valores de  $k$  representados en la figura 4.37, es 11.84, un 1.2% menor del valor obtenido para  $Z^*$ . También hemos evaluado la congruencia del conjunto de valores obtenido por Hagemann *et al.*<sup>64</sup>, y hemos obtenido  $Z^* = 13.50$ , un ~12% mayor del valor de  $Z^*$ . Por lo tanto la congruencia del conjunto de valores de  $k$  obtenido en este trabajo es mejor que la correspondiente del trabajo de Hagemann *et al.* En figura 4.41 la podemos ver los valores de  $n_{eff}(E)$  para el conjunto de datos de  $k$  que hemos obtenido y para el conjunto de datos de Hagemann *et al.*





**Figura 4.40.**  $\delta = 1 - n$  del Mg en torno al borde de absorción  $L_{2,3}$ , junto con los datos procedentes de la literatura.



**Figura 4.41.** Número efectivo de electrones en un átomo de Mg que contribuyen a las propiedades ópticas. Ha sido calculado utilizando tanto el conjunto de  $k$  obtenido en este trabajo como el conjunto de  $k$  obtenido por Hagemann *et al.* Se ha representado la zona del espectro donde  $n_{eff}$  experimenta una variación no despreciable.

La validez del conjunto de datos de la parte real del índice de refracción del Mg obtenido en este trabajo la evaluamos utilizando la regla de suma inercial, obteniendo  $\zeta = 0.00018$ , que es un valor excelente comparado con el máximo valor ( $|\zeta| < 0.005$ ) sugerido por Shiles *et al.*<sup>26</sup>. Este resultado y el determinado a través de la regla  $f$  nos dicen que en este trabajo hemos obtenido un conjunto de constantes ópticas del Mg más preciso que los que ya había en la literatura.

## 4.6. Boro

### 4.6.1. Introducción

El SiC<sup>68</sup> depositado por técnicas de CVD es el material más estable con mayor reflectancia en el EUV por encima de 60 nm (por debajo de  $\sim 20.7$  eV), con valores del 40% aproximadamente. El B<sub>4</sub>C<sup>69</sup> masivo es otro material con una reflectancia relativamente alta en el EUV por encima de 49 nm (por debajo de  $\sim 25.3$  eV). Tanto el SiC como el B<sub>4</sub>C pueden depositarse también por técnicas de *sputtering*, que aunque dan lugar a materiales algo más reactivos y con una reflectancia algo menor que los depositados por técnicas de CVD, el *sputtering* supone una técnica más sencilla para muchas aplicaciones. En cambio no se ha conseguido preparar estos materiales con buenas prestaciones por evaporación, porque los materiales crecen con una estequiometría imperfecta. El B está situado en la tabla periódica cerca del Si y C, que constituyen los materiales SiC y B<sub>4</sub>C, y se puede depositar por evaporación. Todo esto hace prever que el B preparado por evaporación puede ser un material adecuado para recubrimientos con alta reflectancia en el EUV, cuando esta técnica de deposición sea deseable.

La información que podemos encontrar en la literatura sobre el B es muy escasa. Morita *et al.*<sup>70,71</sup> determinaron las constantes ópticas del B depositado por EBE en el intervalo espectral 0.5-3.5 eV, y del B policristalino macizo en la fase  $\beta$  en el intervalo 0.5-1.0 eV. Kierzek-Pecold *et al.*<sup>72</sup> obtuvieron las constantes ópticas de monocristales de B entre 1.2 y 6 eV. Spitzer *et al.*<sup>73</sup> determinaron la reflectancia y la transmitancia de muestras masivas de B policristalino entre 0.04 y 1.77 eV, pero no calcularon las constantes ópticas. Lo mismo ocurre con los resultados de Labov *et al.*<sup>74</sup>, que midieron la transmitancia de una lámina de B autosoportada de 100 nm depositado por EBE entre 5.4 y 248 eV, pero tampoco determinaron las constantes ópticas. En ambos casos las medidas se realizaron sobre muestras que previamente habían sido expuestas a la atmósfera.

A pesar de que no se hubiesen determinado experimentalmente las constantes ópticas del B en el FUV, EUV y SXR, podemos encontrar varias propuestas de multicapas que incluyen láminas de B. Makowiecki *et al.*<sup>75</sup> prepararon multicapas de Ti/B por *sputtering* magnetrón como alternativa a las multicapas ya existentes que utilizan carbono como espaciador. El uso de B en vez de carbono se propuso debido a

que el B es más transparente que el carbono en casi todo el intervalo espectral SXR, excepto entre 177 y 248 eV. La deposición de láminas de B por *sputtering* magnetrón fue posible gracias al desarrollo previo de blancos densos de B<sup>76</sup>. Kearney *et al.*<sup>77,78,79</sup> utilizaron láminas de B depositadas por EBE para preparar multicapas de Pd/B, Ag/B y Si/B, diseñadas para trabajar en el intervalo 99.2-185.1 eV. Ravet *et al.*<sup>80</sup> desarrollaron multicapas de B/Si para aplicaciones en el intervalo espectral entre 31.0 y 95.4 eV. En todos los diseños anteriores se realizaron estudios tanto de la estructura cristalina de las multicapas como de la morfología de las intercaras, dejando la caracterización óptica de las multicapas en el EUV/SXR para futuras investigaciones. Sin embargo podemos encontrar otros diseños de multicapas que utilizan láminas de B que sí han sido caracterizadas en las regiones espectrales de trabajo, como en el caso de las multicapas de B/Ca propuestas por Bavdaz *et al.*<sup>81</sup> y de las multicapas de B/Mo de Montcalm *et al.*<sup>82</sup>. Todos los trabajos anteriores tienen como factor común que en ningún caso se han utilizado constantes ópticas determinadas experimentalmente para el diseño de las multicapas. Por lo tanto no es de extrañar que, como describen algunos autores<sup>81,82</sup>, las reflectancias obtenidas experimentalmente difieran de los valores estimados. En todos estos casos, se utilizaron las constantes ópticas de Henke *et al.*<sup>83</sup>.

El desconocimiento de las constantes ópticas del B en los intervalos FUV, EUV y SXR motivó el trabajo realizado por GOLD<sup>84</sup>, en el determinaron las constantes ópticas de láminas de B depositadas por EBE en el equipo de UHV de GOLD a partir de medidas de transmitancia, en el intervalo espectral 6.8-900 eV. Las medidas de transmitancia en el intervalo 6.8-23.1 eV se realizaron en el reflectómetro de GOLD, mientras que las medidas en el intervalo 27.6-900 eV se realizaron en la línea 6.3.2 del sincrotrón ALS. El trabajo sobre la caracterización óptica del B se presentó en la tesis doctoral de M. Fernández Perea<sup>85</sup>.

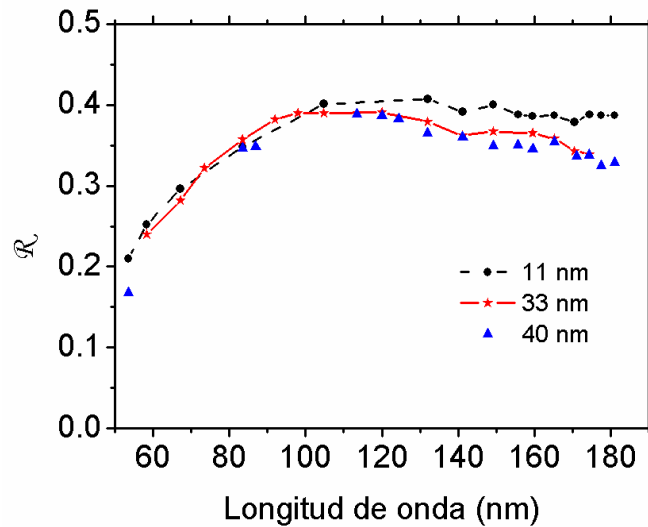
#### 4.6.2. Preparación de las muestras

Con el fin de determinar si el B es un material adecuado para recubrimientos en el EUV, hemos medido la reflectancia de láminas de B sin exponer y después de ciertos periodos de exposición a la atmósfera. En el sistema de UHV de GOLD se depositaron láminas de B cristalino de 99.7% de pureza de la casa Aldrich mediante la técnica de EBE con cañón de electrones sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente. En el cañón de electrones se utilizó un crisol de cobre y un forro de grafito pirolítico. La

presión durante las evaporaciones alcanzó valores entre  $1 \times 10^{-6}$  y  $7 \times 10^{-6}$  Pa, y la velocidad de deposición se mantuvo en  $\sim 0.04$  nm/s. Al lado de cada sustrato se colocó un testigo de vidrio para poder determinar el espesor depositado por interferometría de Tolansky. Se depositaron láminas de espesores comprendidos entre 10.5 y 40 nm. La densidad de las láminas de B se determinó utilizando el método descrito en la sección 2.2.5, obteniendo un valor de  $2.1 \pm 0.1$  g/cm<sup>3</sup>. La densidad del B masivo es de 2.34 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente un 10% mayor del valor obtenido para las láminas de B depositadas por EBE. Las medidas de reflectancia de las láminas de B se realizaron *in situ* en el reflectómetro de GOLD.

#### 4.6.3. Medidas de reflectancia

Con el fin de comprobar si el B es un material adecuado para recubrimientos en el EUV, se midió la reflectancia de láminas de B de diferentes espesores tanto *in situ* como después de un cierto tiempo en un desecador. En la figura 4.42 se representa la reflectancia de tres láminas de B de 11, 33 y 40 nm de espesor sin exponer a la atmósfera.

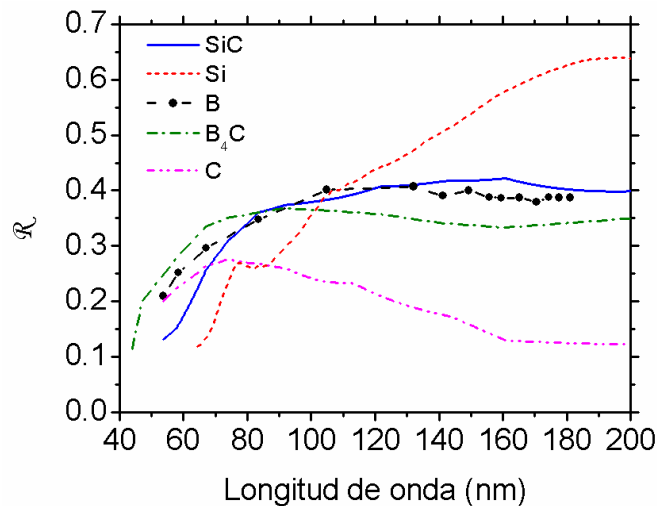


**Figura 4.42.** Reflectancia en función de la longitud de onda de láminas de B de diferentes espesores sin exponer a la atmósfera.

La reflectancia obtenida para las tres láminas es relativamente alta. La lámina de 11 nm tiene una reflectancia alta en longitudes de onda mayores que 105 nm y también en la longitud de onda más corta medida en 53.6 nm. En medio de esos intervalos, la reflectancia de las tres láminas es muy parecida. La alta reflectancia que presenta la

lámina más fina en algunos intervalos espectrales se atribuye a interferencias constructivas entre las intercaras vacío/B y B/vidrio. Para las láminas más gruesas, la considerable absorción del B en este intervalo espectral<sup>84</sup> reduce el campo reflejado en la segunda intercara.

En la figura 4.43 se compara la reflectancia de la lámina de B de 11 nm sin exponer a la atmósfera con la reflectancia de láminas de SiC<sup>86</sup>, B<sub>4</sub>C<sup>87</sup> y C<sup>88</sup> depositadas por bombardeo con haz de iones y la reflectancia de Si<sup>89</sup> masivo. El silicio tiene una reflectancia menor en longitudes de onda cortas y mayor en longitudes de onda largas. El aluminio, que es el siguiente material en la columna del B, tiene una reflectancia alta en algunas longitudes de onda largas, justo por encima de su longitud de onda de plasma en ~83 nm. La figura 4.43 sugiere que otras combinaciones, como siliciuros de B, también podrían tener una reflectancia alta en el EUV.

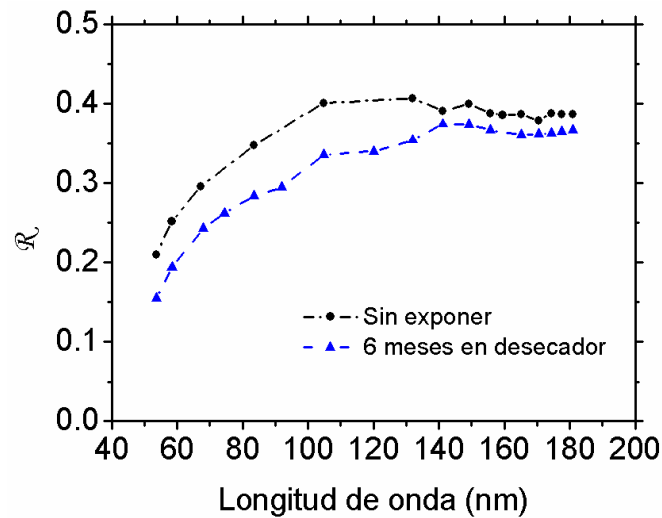


**Figura 4.43.** Comparación de la reflectancia de láminas de B sin exponer a la atmósfera con la reflectancia de láminas de SiC, B<sub>4</sub>C y C depositadas por bombardeo con haz de iones y la reflectancia de Si masivo.

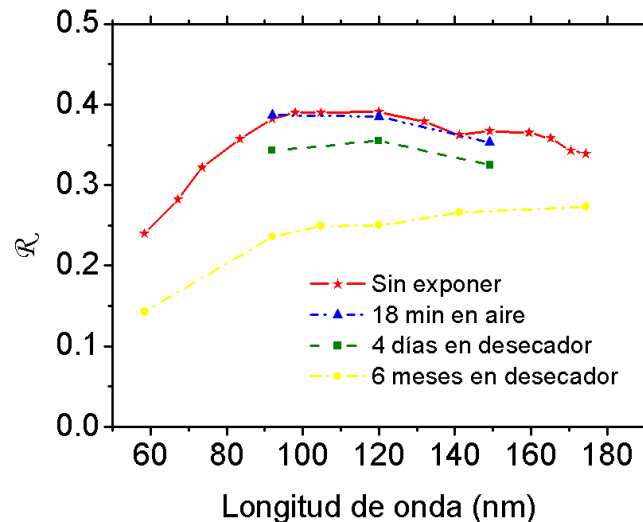
#### 4.6.4. Envejecimiento de las muestras

Las reflectancia de las figuras 4.42 y 4.43 corresponden a láminas de B que no han sido expuestas a la atmósfera. Varios autores afirman que las propiedades del B varían al entrar en contacto con la atmósfera<sup>77,82</sup>, pero no hay datos concretos acerca de estos cambios. Por ello es importante hacer un estudio de la reactividad del B al entra en contacto con la atmósfera. En las figuras 4.44 y 4.45 se muestra la degradación que sufre la reflectancia de una lámina de B de 11 nm y de 33 nm, respectivamente, después de pasar cierto tiempo en un desecador y de estar unos minutos expuestas a la

atmósfera. Podemos observar que la degradación de la lámina de 33 nm es mayor que la de 11 nm. Sin conocer el origen de estas diferencias en el envejecimiento, nosotros sugerimos que pueden ser debidas a variaciones estadísticas entre las muestras. De hecho, la reflectancia de la lámina de B de 11 nm envejecida es comparable a la reflectancia de láminas envejecidas de SiC y B<sub>4</sub>C depositadas por bombardeo con haz de iones<sup>90</sup>, mientras que el decaimiento de la reflectancia de la lámina de B de 33 nm es mayor.

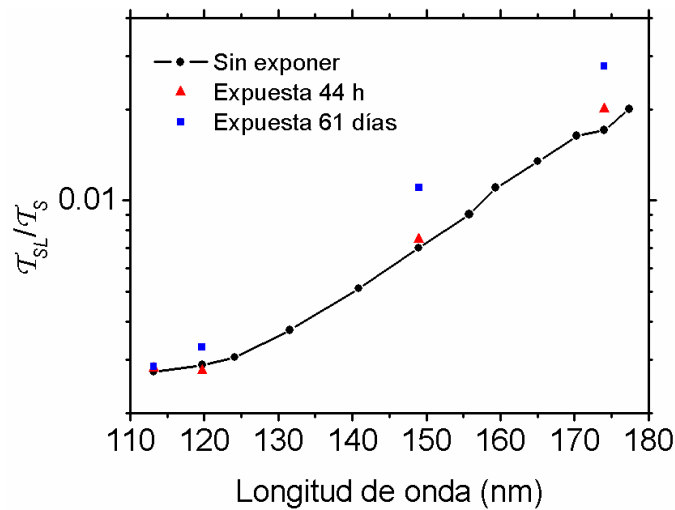


**Figura 4.44.** Reflectancia de una lámina de B de 11 nm sin exponer a la atmósfera y después de 6 meses almacenada en un desecador.



**Figura 4.45.** Reflectancia de una lámina de B de 33 nm sin exponer a la atmósfera, expuesta a la atmósfera 18 minutos y después de ciertos períodos almacenada en un desecador.

Para ver la evolución de la transmitancia en el tiempo, se midió la transmitancia de una lámina de B de 33 nm depositada sobre un sustrato de LiF sin exponer y después de estar almacenada 44 horas y 61 días en un desecador. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.45. La transmitancia de las láminas envejecidas experimenta un incremento con respecto a la transmitancia de la lámina sin exponer. Este incremento es mayor para longitudes de onda largas y tiende a cero para longitudes de onda por debajo de 113.5 nm. Una explicación para este incremento podría ser que el óxido que crece naturalmente en las láminas de B absorbe menos que el B puro para longitudes de onda largas, mientras que la absorción de ambos para longitudes de onda cortas es muy parecida. Las variaciones que experimenta la transmitancia a lo largo del tiempo de las muestras envejecidas cerca de la longitud de onda de corte del LiF son más pequeñas que la degradación de la reflectancia mostrada en las figuras 4.43 y 4.44, lo que también sugiere que existe un límite en la oxidación de las láminas de B.



**Figura 4.45.** Logaritmo de la transmitancia normalizada a la transmitancia del sustrato en función de la longitud de onda de una lámina de B de 33 nm sin exponer y después de dos períodos de almacenamiento en un desecador.

A menudo la presencia de agujeros en las láminas produce un aumento de la degradación de la reflectancia. Una densidad de empaquetamiento baja, originada por agujeros y defectos en la lámina, puede hacer que el material sea más propenso a reaccionar con los gases de la atmósfera. La densidad obtenida en este trabajo para las láminas de B es  $2.1 \text{ g/cm}^3$ , que supone una densidad de empaquetamiento del 90%. La degradación de la reflectancia observada para las láminas de B depositadas por evaporación es similar o ligeramente mayor que la observada para las láminas de SiC y

B<sub>4</sub>C depositadas por bombardeo con haz de iones. En principio, cabe esperar que las láminas depositadas por *sputtering* tengan una densidad de empaquetamiento mayor que las depositadas por evaporación, debido a que en las primeras los átomos tienen una movilidad mayor en la superficie de crecimiento. Por lo tanto las láminas de B depositadas por *sputtering* deberían tener una mayor densidad de empaquetamiento, y por lo tanto una degradación menor, pero no hemos encontrado ninguna información que lo confirme. Para láminas de boro depositadas por evaporación cabe pensar en una manera de aumentar su densidad de empaquetamiento mediante la deposición sobre un sustrato caliente. La investigación futura en las líneas sugeridas aquí podrá consolidar la potencialidad de láminas de boro como recubrimiento para espejos en el EUV.



## Epígrafe

<i>Lantánidos</i>	<i>E(k<sub>min</sub>) (eV)</i>	<i>k<sub>min</sub></i>
La <sup>1</sup>	16.5	0.138
Nd <sup>2</sup>	~17.0	0.135
Gd <sup>2</sup>	~19.7	0.072
Tb <sup>1</sup>	~19.5	0.072
Dy <sup>5</sup>	~20.2	0.090
Sc <sup>9</sup>	27.0	0.024
Ce <sup>4</sup>	16.1	0.200
Yb <sup>3</sup>	21.2	0.035
Pr <sup>52</sup>	16.87	0.278
Eu <sup>91</sup>	16.7	0.040
Tm <sup>92</sup>	~23.0	0.067
Lu <sup>6</sup>	~25.1	0.052

**Tabla 4.2.** Valor mínimo del coeficiente de extinción de diferentes lantánidos en una zona por debajo de su borde de absorción O<sub>2,3</sub>, y del Sc por debajo de su borde de absorción M<sub>2,3</sub>. Los datos en rojo corresponden a materiales caracterizados por GOLD, mientras que los datos en negro corresponden a materiales caracterizados por J. Seely y sus colaboradores (*Naval Research Laboratory, USA*).

## Referencias

- <sup>1</sup> Y. Uspenski, J. Seely, N. Popov, I. Artioukov, A. Vinogradov, D. Windt, B. Kjørnattanawanich, "Extreme UV optical constants of rare-earth metals free from effects of air contamination", in *Soft X-Ray Lasers and Applications VI*, E. E. Fill, ed., Proc. SPIE **5919**, 213-220 (2005).
- <sup>2</sup> B. Kjørnattanawanich, D. L. Windt, Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, "Optical constants determination of neodymium and gadolinium in the 3 nm to 100 nm wavelength range in *Advances in X-ray/EUV optics, components, and applications*, A. M. Khounsary, C. Morawe, eds., Proc. of SPIE **6317**, 63170U (2006).
- <sup>3</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Yb films in the 23-1,700-eV range", *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 3691-3699 (2007).
- <sup>4</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Ce films in the 6-1,200-eV range", *J. Appl. Phys.* **103**, 113515-1 a -7 (2008).
- <sup>5</sup> B. Kjørnattanawanich, D. L. Windt, J. A. Bellotti y J. F. Seely, "Measurement of dysprosium optical constants in the 2-830 eV spectral range using a transmittance method, and compilation of the revised optical constants of lanthanum, terbium, neodymium, and gadolinium", *Appl. Opt.* **48**, 3084-3093 (2009).
- <sup>6</sup> S. García-Cortés, L. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, F. Frassetto, A. Marco Malvezzi, A. Giglia, N. Mahne y S. Nannarone, "Transmittance and optical constants of Lu films in the 3–1800 eV spectral range", *J. Appl. Phys.* **108**, 063514-1 a 063514-1 (2010).
- <sup>7</sup> A. L. Aquila, F. Salmassi, E. M. Gullikson, F. Eriksson, J. Birch, "Measurements of the optical constants of scandium in the 50-1300 eV range", in *Optical constants of materials for UV to x-ray wavelengths*, R. Soufli and J. F. Seely, eds., Proc. of SPIE **5538**, 64-71 (2004).
- <sup>8</sup> Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, N. L. Popov, A. V. Vinogradov, Y. P. Pershin, and V. V. Kondratenko, "Efficient method for the determination of extreme-ultraviolet optical constants in reactive materials: application to scandium and titanium", *J. Opt. Soc. Am. A* **21**, 298-305 (2004).
- <sup>9</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, "Determination of optical constants of scandium films in the 20-1000 eV range", *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 2880-2887 (2006).
- <sup>10</sup> B. Sae-Lao, R. Soufli, "Measurements of the refractive index of Yttrium in the 50-1300 eV energy range", *Appl. Opt.* **41**, 7309-7316 (2002).
- <sup>11</sup> R. Haensel, P. Rabe, B. Sonntag, "Optical absorption of cerium, cerium oxide, praseodymium, praseodymium oxide, neodymium, neodymium oxide, and samarium in the extreme ultraviolet", *Solid State Commun.* **8**, 1845-1848 (1970).
- <sup>12</sup> S. A. Gribovskii and T. M. Zimkina, "Absorption coefficients of rare earth elements of the lanthanum group in the ultrasoft X-ray region", *Opt. Spectrosc.* **35**, 104-105 (1973).
- <sup>13</sup> H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, "Photoabsorption coefficient of alloys of Al with transition metals V, Fe, Ni, and with Cu and Pr from 30 to 150 eV photon energy", *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, 507-521 (1976).
- <sup>14</sup> T. M. Zimkina, V. A. Fomichev, S. A. Gribovskii, I. I. Zhukova, "Anomalies in the character of the x-ray absorption of rare-earth elements of the lanthanide group", *Sov. Phys.- Sol. State* **9**, 1128-1130 (1967).
- <sup>15</sup> V. A. Fomichev, T. M. Zimkina, S. A. Gribovskii, I. I. Zhukova, "Discrete absorption by 4d electrons in the lanthanum group rare-earth metals", *Sov. Phys.- Sol. State* **9**, 1163-1165 (1967).
- <sup>16</sup> B. T. Thole, G. van der Laan, and J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak, J.-M. Esteve, "3d x-ray-absorption lines and the  $3d^9 4f^{n+1}$  multiplets of the lanthanides", *Phys. Rev. B* **32**, 5107-5118 (1985).
- <sup>17</sup> P. Trebbia, C. Colliex, "Study of the excitation of 4d electrons in rare-earth metals by inelastic scattering of a high energy electron beam", *Phys. Stat. Sol. (b)* **58**, 523-532 (1973).
- <sup>18</sup> V. V. Zashkvara, E. V. Tsveiman, M. I. Korsunskii, V. S. Red'kin, "Characteristics energy loss spectra of electrons reflected from La, Ce, Pr, and Nd surfaces", *Sov. Phys.- Sol. State* **14**, 1564-1566 (1972).
- <sup>19</sup> F. P. Netzer, G. Strasser, G. Rosina, "Valence excitations of rare earths by electron energy loss spectroscopy", *Surf. Sci.* **152/153**, 757-764 (1985).
- <sup>20</sup> [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)
- <sup>21</sup> B.L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, B. K. Fujikawa, "Low-Energy X-Ray Interaction Coefficients: Photoabsorption, Scattering, and Reflection,  $E = 100$  2000 eV,  $Z=1-94$ ", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **27**, 1-144 (1982).
- <sup>22</sup> <http://www.nist.gov/physlab/data/ffast/>

- <sup>23</sup> C. T. Chantler, K. Olsen, R. A. Dragoset, J. Chang, A. R. Kishore, S. A. Kotochigova, D. S. Zucker, "X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables" (versión 2.1), (2005). Disponible [Online]: <http://physics.nist.gov/ffast> [29 Mayo, 2006]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Originalmente publicado como C. T. Chantler, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 597-1048 (2000); and C. T. Chantler, J. Phys. Chem. Ref. Data **24**, 71-643 (1995).
- <sup>24</sup> Y. V. Knyazev, M. M. Noskov, "Optical absorption spectra of lanthanum, praseodymium and neodymium", Fiz. Metal. Metalloved. **36**, 299-302 (1973).
- <sup>25</sup> M. M. Kirillova, Y. V. Knyazev, Y. I. Kuzmin, "Spectroellipsometric study of phase transitions in d and f metals in ultrahigh vacuum", Thin Solid Films **234**, 527-530 (1993).
- <sup>26</sup> E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, and D. Y. Smith, "Selfconsistency and sum-rule tests in the Kramers–Kronig analysis of optical data: applications to aluminium," Phys. Rev. B **22**, 1612–1628 (1980).
- <sup>27</sup> D. W. Fischer, W. L. Baun, "Self-absorption effects in the soft x-ray  $M_\alpha$  and  $M_\beta$  emission spectra of the rare earth elements", J. Appl. Phys. **38**, 4830-4836 (1967).
- <sup>28</sup> C. Bonnelle, R. C. Karnatak, C. K. Jørgensen, "X-ray and photoelectron spectroscopy for the determination of 4f energies of rare earths", Chem. Phys. Lett. **14**, 145-149 (1972).
- <sup>29</sup> M. W. D. Mansfield, J. P. Connerade, "Observation of 4d→f transitions in europium vapor", Proc. R. Soc. Lond. A **352**, 125-139 (1976).
- <sup>30</sup> D. H. Tracy, "Photoabsorption structure in lanthanides: 5p subshell spectra of Sm I, Eu I, Dy I, Ho I, Er I, Tm I, and Yb I", Proc. R. Soc. Lond. A **357**, 485-498 (1977).
- <sup>31</sup> W. E. Müller, "Optical properties of divalent rare-earth metals and alkaline-earth metals", Phys. Lett. **17**, 82-83 (1965).
- <sup>32</sup> W. E. Müller, "Optical properties of europium and barium", Solid State Comm. **4**, 581-583 (1966).
- <sup>33</sup> J. G. Endriz, W. E. Spicer, "Reflectance studies of Ba, Sr, Eu, and Yb", Phys. Rev. B **2**, 1466-1492 (1970).
- <sup>34</sup> J. F. Pétrakian, "Optical conductivity of rare-earth thin films in relation to their crystalline structure and electronic configuration", Thin Solid Films **38**, 83-88 (1976).
- <sup>35</sup> G. Brodén, S. B. M. Hagström, C. Norris, "UV-photoemission study of barium, europium and ytterbium", Phy. Kondens. Materie **15**, 327-345 (1973).
- <sup>36</sup> G. Kaindl, G. Kalkowski, W. D. Brewer, B. Perscheid, F. Holtzberg, "M-edge x-ray absorption spectroscopy of 4f instabilities in rare-earth systems", J. Appl. Phys. **55**, 1910 (1984).
- <sup>37</sup> Y. Kubo, "Self-consistent relativistic band calculations and the optical conductivities of Ba and Eu", J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 585-602 (1986).
- <sup>38</sup> J. A. Bearden, A. F. Burr, "Reevaluation of X-ray atomic energy levels", Rev. Mod. Phys. **39**, 125-142 (1967).
- <sup>39</sup> M. A. Curry, S. Legvold, H. Spedding, "Electrical resistivity of europium and ytterbium", Phys. Rev. **117**, 953-954 (1960).
- <sup>40</sup> J. P. Pétrakian, "Direct transitions at optical frequencies in rare-earth metals", J. Opt. Soc. Am. **62**, 401-410 (1972).
- <sup>41</sup> M. Pompa, A. M. Flank, P. Lagarde, J. C. Rife, I. Stekhin, M. Nakazawa, H. Ogasawara, A. Kotani, "Experimental and theoretical comparison between absorption, total electron yield, and fluorescence spectra of rare-earth  $M_5$  edges", Phys. Rev. B **56**, 2267-2272 (1997).
- <sup>42</sup> B. D. Padalia, S. N. Gupta, V. P. Vijayavargiya, B. C. Tripathi, "X ray spectroscopic study of 4f heavy rare earth metals", J. Phys. F **4**, 938-946 (1974).
- <sup>43</sup> J. H. Weaver, D. W. Lynch, "Anisotropic optical properties of heavy-rare-earth single crystals", Phys. Rev. Lett. **34**, 1324-1327 (1975).
- <sup>44</sup> J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, and E. E. Koch, "Physics Data. Optical properties of metals", volume 18-2, Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, GmbH, Karlsruhe, Germany, 1981.
- <sup>45</sup> Yu. V. Knyazev, "Optical properties of thulium in the 0.06-4.9-eV energy range", Opt. Spectrosc. **43**, 424-426 (1977).
- <sup>46</sup> Yu. V. Knyazev, G. A. Bolotin, "Anisotropy of optical absorption in erbium and thulium single crystals", Phys. Met. Metall. **61**, 57-63 (1986).
- <sup>47</sup> E. A. Bakulin, L. A. Balabanova, E. V. Stepin, V. V. Shcherbinina, "Characteristics energy losses of electrons in the rare-earth metals", Sov. Phys.- Sol. State **13**, 189-191 (1971).
- <sup>48</sup> L. I. Johansson, J. W. Allen, I. Lindau, "Photoemission study of Tm metal", Phys. Lett. **86A**, 442-444 (1981).
- <sup>49</sup> C. L. Nicklin, C. Binns, S. Mozley, C. Norris, E. Alleno, M-G. Barthés-Labrousse, G. van der Laan, "Resonant photoemission spectra at the 4f and 5p levels of Tm across the 4d-4f absorption threshold", Phys. Rev. B **52**, 4815-4822 (1995).

- <sup>50</sup> Ch. Dzionk, W. Fiedler, M. v. Lucke, P. Zimmermann, "Photoion yield spectra of the lanthanides in the region of the 5p excitation: the elements Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb", *Phys. Rev. A*, **41**, 3572-3574 (1990).
- <sup>51</sup> L. Ward, "Optical constants of eight rare earth elements: Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb", in *Handbook of Optical Constants of Solid III*, E. D. Palik ed., Academic Press, San Diego, California, 1998.
- <sup>52</sup> M. Fernández-Perea M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Pr films in the 4-1,600-eV range", *J. Appl. Phys.* **103**, 113515-1 a -7 (2008).
- <sup>53</sup> Y. Kondo, T. Ejima, K. Saito, T. Hatano, M. Watanabe, "High reflection multilayer for wavelength range of 200-30 nm", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 467-468, 333-336 (2001).
- <sup>54</sup> T. Ejima, A. Yamazaki, T. Banse, K. Saito, Y. Kondo, S. Ichimaru, and H. Takenaka, "Aging and thermal stability of Mg/SiC and Mg/Y2O3 reflection multilayers in the 25-35 nm region," *Appl. Opt.* **44**, 5446-5453 (2005).
- <sup>55</sup> I. Yoshikawa, T. Murachi, H. Takenaka, S. Ichimaru, "Multilayer coating for 30.4 nm", *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 066109 (2005).
- <sup>56</sup> R. Soufli, D. L. Windt, J. C. Robinson, E. A. Spiller, F. J. Dollar, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, B. Kjornrattanawanich, J. F. Seely, and L. Golub, "Development and testing of EUV multilayer coatings for the atmospheric imaging assembly instrument aboard the Solar Dynamics Observatory," in *Solar Physics and Space Weather Instrumentation*, S. Fineschi and R. A. Viereck, eds., *Proc. SPIE* **5901**, 59010M (2005).
- <sup>57</sup> T. Toyota, G. Murakami, K. Yoshioka, I. Yoshikawa, "Performance of newly developed Mg/SiC multilayer mirrors", *Proc. SPIE* **6705**, 67050V, 2007.
- <sup>58</sup> H. Maury, P. Jonnard, K. Le Guen, J.-M. André, Z. Wang, J. Zhu, J. Dong, Z. Zhang, F. Bridou, F. Delmotte, C. Hecquet, N. Mahne, A. Giglia, S. Nannaronne, "Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers", *Eur. Phys. J.B* **64**, 193-199 (2008).
- <sup>59</sup> G. B. Sabine, "Reflectivities of evaporated metal films in the near and far ultraviolet", *Phys. Rev.* **55**, 1064-1069 (1939).
- <sup>60</sup> J. R. Townsend, "Solid-state absorption spectra of Mg and MgO", *Phys. Rev.* **92**, 556-560 (1953).
- <sup>61</sup> H. Kroger, D. H. Tomboulia, "Far ultraviolet absorption spectrum of magnesium", *Phys. Rev.* **130**, 152-154 (1963).
- <sup>62</sup> A. Daudé, M. Priol, and S. Robin, "Excitation par photons de plasmons de volume et de surface pour des couches de magnésium évaporées et étudiées en ultravide", *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **264**, 1489-1492 (1967).
- <sup>63</sup> A. Daudé, A. Savary, G. Jezequel, and S. Robin, "Determination des constantes optiques du magnésium entre 500 et 1400 Å", *Optics Commun.* **1**, 237-240 (1969).
- <sup>64</sup> H. J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, "Optical constants from the far infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al2O3", DESY report SR-74/7 (Deutsches Elektron-Synchrotron, Hamburg, 1974).
- <sup>65</sup> E. M. Gullikson, P. Denham, S. Mrowka, and J. H. Underwood, "Absolute photoabsorption measurements of Mg, Al, and Si in the soft-x-ray region below the L<sub>2,3</sub> edges," *Phys. Rev. B* **49**, 16283-16288 (1994).
- <sup>66</sup> J. Seely, B. Kjornrattanawanich, "Measurement of extreme-ultraviolet attenuation edges of magnesium, tin, and indium filters", *Appl. Opt.* **42**, 6374-6381 (2003).
- <sup>67</sup> T. F. Gesell, E. T. Arakawa, M. W. Williams, and R. N. Hamm, "Optical and Photoelectric Properties of Mg in the Vacuum Ultraviolet", *Phys. Rev. B* **7**, 5141 - 5146 (1973).
- <sup>68</sup> W. J. Choyke, R. F. Farich, R. A. Hoffman, "SiC, a new material for mirrors. 1: High power lasers; 2: VUV applications", *Appl. Opt.* **15**, 2006-2007 (1976).
- <sup>69</sup> J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Optical properties of hot-pressed B<sub>4</sub>C in the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **39**, 1537-1540 (2000).
- <sup>70</sup> N. Morita, "Optical constants of boron in visible and near-infrared", *Journal of the Scientific Research Institute* **48**, 8-12 (1954).
- <sup>71</sup> N. Morita and A. Yamamoto, "Optical and electrical properties of boron", *Japanese Journal of Applied Physics* **14**, 825-831 (1975).
- <sup>72</sup> E. Kierzek-Pecold, J. Kolodziejczak, A. Michalak and I. Pracka, "Optical constants of  $\beta$ -rhombohedral boron in the region 1 eV-6 eV", *Electron Technology* **3**, 219-225 (1970).
- <sup>73</sup> W. G. Spitzer and W. Kaiser, "Optical properties of crystalline boron", *Physical Review Letters* **1**, 230-232 (1958).

- <sup>74</sup> S. Labov, S. Bowyer and G. Steele, "Boron and Silicon: filters for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **24**, 576-578 (1985).
- <sup>75</sup> D. M. Makowiecki, A. F. Jankowski, M. A. McKernan and R. J. Foreman, "Magnetron sputtered boron films and Ti/B multilayer structures", *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3910-3913 (1990).
- <sup>76</sup> M. A. McKernan, "Magnetron sputter deposition of boron and boron carbide", *Surf. and Coatings Tech.* **49**, 411-415 (1991).
- <sup>77</sup> P. A. Kearney and J. M. Slaughter, C. M. Falco, "Boron-based multilayers for soft x-ray optics", *SPIE Proc.* **1547**, 63-70 (1991).
- <sup>78</sup> J. M. Slaughter, P. A. Kearney and C. M. Falco, "Characterization of Pd-B, Ag-B and Si-B interfaces", *SPIE Proc.* **1547**, 71-79 (1991).
- <sup>79</sup> P. A. Kearney, J. M. Slaughter and C. M. Falco, "Materials for multilayer x-ray optics at wavelengths below 100 Å", *Opt. Eng.* **30**, 1076-1080 (1991).
- <sup>80</sup> M. F. Ravet, F. Bridou, A. Raynal, B. Pardo, J. P. Chavineau and J. M. André, "B/Si multilayers for soft x-ray and extreme ultraviolet optics", *Journal of Applied Physics* **89**, 1145-1150 (2001).
- <sup>81</sup> M. Bavdaz, A. Peacock, R. den Hartog, A. Poelaert and P. Underwood, "The performance of transmission filters for EUV & soft x-ray astronomy", *SPIE Proc.* **2808**, 301-312 (1996).
- <sup>82</sup> C. Montcalm, P. A. Kearney, J. M. Slaughter, B. T. Sullivan, M. Chaker, H. Pepin and C. M. Falco, "Survey of Ti-, B-, and Y-based soft x-ray-extreme ultraviolet multilayer mirrors for the 2- to 12-nm wavelength region", *Appl. Opt.* **35**, 5134-5147 (1996).
- <sup>83</sup> B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis, "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181-342 (1993).
- <sup>84</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, M. Vidal-Dasilva, E. M. Gullikson, A. Aquila, R. Soufli, J. L. G. Fierro, "Optical constants of electron-beam evaporated boron films in the 6.8 – 900 eV photon energy range", *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 3800-3807 (2007).
- <sup>85</sup> M. Fernández Perea, "Búsqueda y caracterización de nuevos materiales y su aplicación en recubrimientos ópticos para el ultravioleta lejano y extremo", Universidad Complutense de Madrid (2008), Tesis doctoral.
- <sup>86</sup> J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Reflectance measurements and optical constants in the extreme ultraviolet for thin films of ion-beam-deposited SiC, Mo, Mg<sub>2</sub>Si, and InSb and of evaporated Cr", *Appl. Opt.* **39**, 2772-2781 (2000).
- <sup>87</sup> G. M. Blumenstock, R. A. M. Keski-Kuha, M. L. Ginter, "Extreme ultraviolet optical properties of ion-beam-deposited boron carbide thin films", in *X-Ray and Extreme Ultraviolet Optics*, R. B. Hoover; A. B. C. Walker, Jr., eds., *Proc. of SPIE* 2515, 558-564 (1995).
- <sup>88</sup> J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Reflectance measurements and optical constants in the extreme ultraviolet of thin films of ion-beam-deposited Carbon", *Opt. Comm.* **183**, 437-443 (2000).
- <sup>89</sup> T. Sasaki, K. Ishiguro, "Optical constants of silicon in the extreme ultraviolet", *Phys. Rev.* **127**, 1091-1092 (1962).
- <sup>90</sup> J. I. Larruquert, Ritva A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings with high reflectance in the EUV spectral region from 50 to 121.6 nm", *Appl. Opt.*, **38**, 1231-1236 (1999).
- <sup>91</sup> M. Fernández-Perea M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Eu films in the 8.3-1,400-eV range", *J. Appl. Phys.* **104**, 123527-1 a -7 (2008).
- <sup>92</sup> M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, "Transmittance and optical constants of Tm films in the 2.75-1,600 eV spectral range", *J. Appl. Phys.* **105**, 103110-1 a -7 (2009).



## Capítulo 5

### Filtros de banda estrecha para el EUV

Uno de los objetivos del grupo GOLD es el desarrollo de nuevos recubrimientos ópticos para el intervalo FUV/EUV (50-200 nm), con el fin de poder suministrar a la comunidad científica recubrimientos con una transmitancia o reflectancia alta en una longitud de onda concreta o en un intervalo espectral determinado. Recubrimientos de tipo multicapa que satisfagan una respuesta óptica compleja son posibles en el visible y en otras zonas del espectro, pero son especialmente inasequibles en el FUV/EUV, en particular en el intervalo  $\sim 50$ -115 nm, debido a la ausencia de materiales con la suficiente transparencia para constituir multicapas eficientes. Para superar esta situación es necesario encontrar materiales menos absorbentes que los disponibles actualmente.

En GOLD se han desarrollado recubrimientos ópticos tanto con una reflectancia alta en un intervalo espectral ancho como con una reflectancia o transmitancia alta en un intervalo estrecho. En este trabajo nos centraremos en el diseño, preparación y caracterización de unas nuevas multicapas con una reflectancia alta en una banda estrecha del EUV.

#### 5.1. Estado del arte

En la actualidad existen recubrimientos ópticos de banda estrecha con buenas propiedades reflectoras en casi la totalidad del espectro electromagnético. Sin embargo, en el intervalo espectral entre  $\sim 50$  y 115 nm este tipo de recubrimientos aún no está disponible de forma general. Esto es debido a que en esta región del espectro los materiales presentan una gran absorción, y por lo tanto la acumulación de láminas en una multicapa es ineficiente, ya que la mayor parte de la radiación es absorbida por la

capa más externa. Aunque en las regiones espectrales adyacentes la mayoría de los materiales siguen siendo muy absorbentes, existen algunas alternativas que hacen posible la preparación de recubrimientos con características de filtrado que trabajen en reflexión o en transmisión. Hasta hace poco, los únicos materiales conocidos con una baja absorción entre 60-115 nm eran el In y, en un extremo del intervalo, el LiF. El In tiene una banda de baja absorción entre ~60 y 100 nm, lo que lo convierte en principio en un material adecuado para multicapas en ese intervalo espectral. Sin embargo su bajo punto de fusión (429.75 K) hace prever que las multicapas basadas en In puedan ser inestables. El LiF es transparente por encima de ~105 nm, lo que en principio lo convierte en el material más idóneo para multicapas centradas por encima de esta longitud de onda. Sin embargo hemos encontrado información acerca de multicapas basadas en LiF, a excepción de un filtro de transmisión desarrollado por Carruthers<sup>1</sup>, que consiste en un sustrato frío de LiF (para extender su transparencia en el FUV) y una lámina de In. Por encima de 115 nm, existen diseños de multicapas de banda estrecha basados en MgF<sub>2</sub> y en un segundo material, que puede ser aluminio o un fluoruro<sup>2,3,4</sup>. Por debajo de 50 nm, se han desarrollado multicapas eficientes basadas en Sc/Si<sup>5,6,7</sup> y Mg/SiC<sup>8,9</sup>, que proporcionan una alta reflectancia en bandas dentro del intervalo espectral ~25-50 nm. Estas multicapas se basan en la baja absorción del Sc y del Mg por encima de su borde de absorción M<sub>2,3</sub> (situado en ~43.8 nm) y L<sub>2,3</sub> (situado en ~25.1 nm), respectivamente.

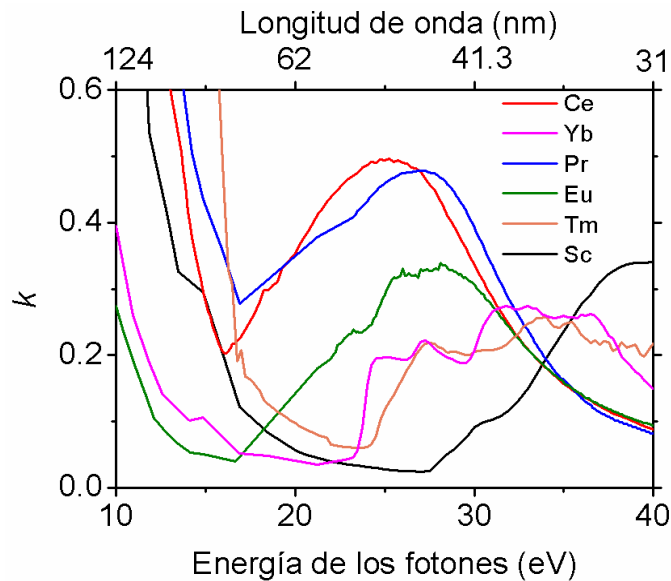
Entre ~50 y 105 nm, aparte del In, no se conocían materiales con baja absorción hasta que recientemente se ha encontrado en los lantánidos una fuente de materiales de relativamente baja absorción en este intervalo. Las primeras multicapas basadas en lantánidos han sido desarrolladas por el grupo de John Seely y colaboradores. Este grupo ha desarrollado multicapas de banda estrecha basadas en Tb/SiC y Tb/Si<sup>10,11</sup>, Gd/Si<sup>12,13</sup> y Nd/Si<sup>12</sup>, las cuales presentan bandas centradas en ~55-69 nm. Para longitudes de onda mayores que ~69 nm, Seely *et al.*<sup>14</sup> prepararon multicapas de banda estrecha basadas en La/B<sub>4</sub>C, que presentan un pico de reflectancia en 90 nm. Éstas son las primeras multicapas de banda relativamente estrecha que se han desarrollado en este rango, y por lo tanto cabía esperar que se pudiesen desarrollar otras multicapas con propiedades mejores.



## 5.2. Multicapas basadas en Al, Yb y SiO

### 5.2.1. Diseño de las multicapas

La mayoría de los materiales en la naturaleza tienen una absorción alta en el intervalo  $\sim 50\text{-}115$  nm, lo que impide su utilización en recubrimientos basados en multicapas en este intervalo, ya que la radiación no penetraría en el interior de ellas. Debido a esto, muchos de los recubrimientos para este intervalo se basan en una lámina simple y no presentan ninguna propiedad de filtrado. En el capítulo anterior vimos que los lantánidos tienen una banda de baja absorción en este intervalo espectral, y muchos de ellos han sido caracterizados recientemente (La<sup>15</sup>, Tb<sup>10</sup>, Gd<sup>12</sup>, Nd<sup>12</sup>, Yb<sup>16,17</sup>, Ce<sup>18</sup>, Pr<sup>19</sup>, Eu<sup>20</sup>, Tm<sup>21</sup>, Dy<sup>22</sup> y Lu<sup>23</sup>), junto con materiales con propiedades químicas cercanas como el Sc<sup>24,25,26,27</sup>. Esta baja absorción relativa es lo que hace que sean candidatos para recubrimientos basados en multicapas para el EUV. En la figura 5.1 se representan el coeficiente de absorción  $k$  de distintos lantánidos caracterizados por GOLD entre 10 y 40 eV (en longitud de onda, entre 124 y 31 nm).

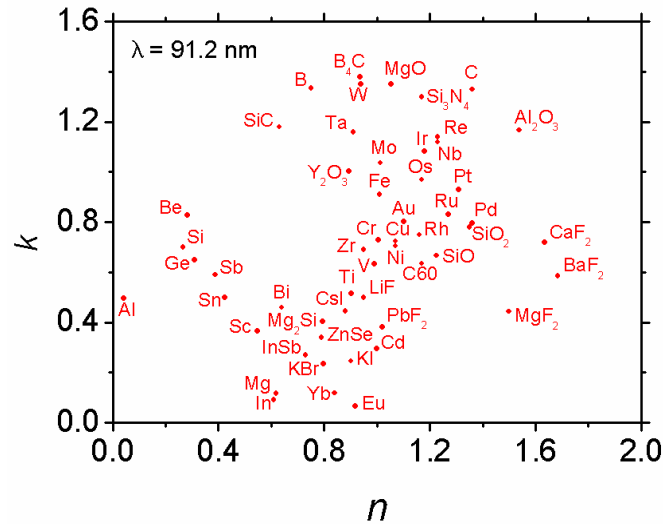


**Figura 5.1.** Coeficiente de extinción de diferentes lantánidos y materiales con propiedades similares como el Sc caracterizados por GOLD en el intervalo espectral 10-40 eV (124-31 nm).

En los primeros trabajos realizados por GOLD, se habían caracterizado el Ce, el Yb, el Sc y el Pr. De entre todos ellos, el Yb era el material que presentaba una absorción más pequeña en energías por debajo de 22.5 eV (en longitud de onda, por encima de 55.1 nm) y, por este motivo, lo seleccionamos para formar parte de la

multicapa. Como parte de esta tesis doctoral, se caracterizaron otros materiales como el Eu y el Tm. Si nos fijamos en la figura 5.1, vemos que la absorción del Eu es menor que la del Yb en energías por debajo de  $\sim 17$  eV (en longitud de onda, por encima de 72.9 nm), por lo que también se perfila como un material prometedor para formar parte de este tipo de filtros. Este hecho nos ha llevado a preparar y caracterizar otras multicapas basadas en Eu, de las que hablaremos en la sección 5.3.

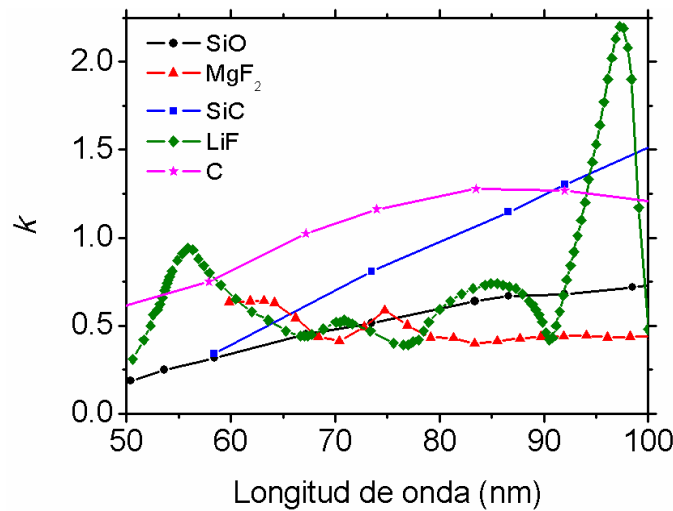
Una vez elegido el Yb, la selección del segundo material de la multicapa se basa en que su absorción sea relativamente baja y en que el contraste con el índice de refracción del Yb sea alto. Esta selección dependerá de la longitud de onda específica en la que se desea sintonizar la multicapas. En la figura 5.2 se representan el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$  de diferentes materiales en 91.2 nm.



**Figura 5.2.** Constantes ópticas de diferentes materiales con aplicaciones en el FUV/EUV en la longitud de onda 91.2 nm.

El Al es la mejor opción de segundo material para multicapas sintonizadas en 91.2 nm y longitudes de onda inferiores, debido a su bajísimo índice de refracción, que contrasta con el del Yb, junto con un moderado coeficiente de extinción. El Al tiene un coeficiente de extinción relativamente bajo en longitudes de onda próximas o menores que su longitud de onda de plasma ( $\lambda_p = 83$  nm). Además, su índice de refracción es mucho más pequeño que la unidad, y más pequeño que el del Yb por encima de  $\sim 70$  nm. Sin embargo, las constantes ópticas del Al varían rápidamente con la longitud de onda, en particular en las regiones cercanas a  $\lambda_p$ , lo que dificulta el conocimiento *a priori* del comportamiento espectral de una multicapa basada en Yb y Al. Por encima de

$\lambda_p$ , el Al se va volviendo cada vez más absorbente y su reflectancia va aumentando, lo que lo convierte progresivamente en más inadecuado para multicapas en longitudes de onda mayores que  $\lambda_p$ . Otra dificultad añadida es que el Yb<sup>16</sup> y el Al reaccionan al entrar en contacto con la atmósfera, de forma que las propiedades de las multicapas pueden verse degradadas. Por lo tanto, es necesario utilizar una lámina protectora que, además de ser estable en contacto con la atmósfera, absorba lo menos posible en el intervalo espectral de interés. Estas condiciones no son triviales en esta región espectral, debido a la ausencia de materiales con baja absorción. En la figura 5.3 se representa el coeficiente de extinción  $k$  entre 50 y 100 nm de diferentes materiales que hemos considerado como candidatos para su uso como lámina protectora.

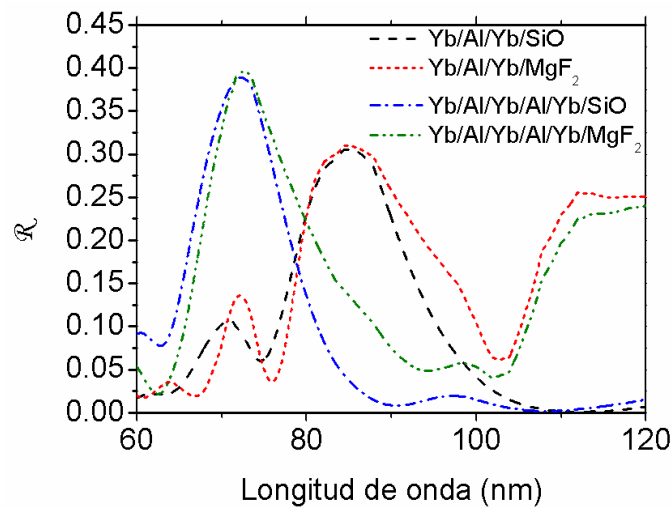


**Figura 5.3.** Coeficiente de extinción  $k$  del SiO<sup>28</sup>, MgF<sub>2</sub><sup>29</sup>, SiC<sup>30</sup>, LiF<sup>31</sup> y C<sup>32</sup> en el intervalo espectral entre 50 y 100 nm.

De entre los materiales propuestos para proteger una multicapa basada en Yb y Al, los materiales menos absorbentes entre 50 y 100 nm son el SiO y el MgF<sub>2</sub>. El MgF<sub>2</sub> es menos absorbente que el SiO en longitudes de onda mayores que  $\sim 68$  nm, excepto en el intervalo entre  $\sim 73$ -76 nm, por lo que, atendiendo exclusivamente a la absorción en este intervalo, el MgF<sub>2</sub> es el material más adecuado para la lámina protectora. Sin embargo, el MgF<sub>2</sub> es transparente por encima de 115 nm, lo que hace que empeore el rechazo de la multicapa fuera de la banda de reflexión en longitudes de onda largas. Por ello, elegimos SiO como material de prueba para proteger una multicapa de Yb y Al.

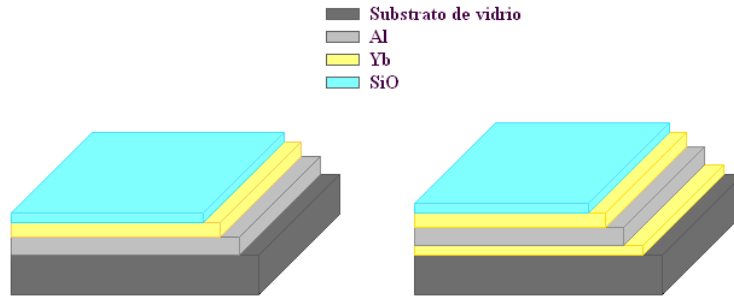
En la figura 5.4 se representa la reflectancia calculada en incidencia cuasi-normal (5°) de las multicapas Yb/Al/Yb e Yb/Al/Yb/Al/Yb (desde la lámina más interna

hasta la más externa) con láminas protectoras de SiO y MgF<sub>2</sub>. La reflectancia de las multicapas con láminas protectoras de MgF<sub>2</sub> es mayor que la de las multicapas con láminas protectoras de SiO en longitudes de onda por encima del máximo de reflectancia, y se incrementa notablemente por encima de ~104 nm. Por este motivo, el MgF<sub>2</sub> no es un material adecuado para las láminas protectoras de este tipo de multicapas. Además, el SiO es razonablemente inerte, evapora a una temperatura mucho menor que el Si y SiO<sub>2</sub> y forma láminas uniformes y con buena adherencia. Todas estas propiedades lo convierten en un material muy utilizado en láminas protectoras<sup>28</sup>, y por todos estos motivos consideramos que era el material más adecuado para proteger las multicapas de Yb y Al.



**Figura 5.4.** Reflectancia calculada de las multicapas Yb/Al/Yb/SiO (7.0/72.0/27.1/5.5), Yb/Al/Yb/MgF<sub>2</sub> (39.1/86.8/22.4/3.4), Yb/Al/Yb/Al/Yb/SiO (29.8/35.1/22.8/17.6/22.9/5.0) e Yb/Al/Yb/Yb/Al/Yb/MgF<sub>2</sub> (26.7/32.0/22.8/21.4/20.9/3.1). Entre paréntesis se indica el espesor en nm de las láminas de las multicapas, empezando por la lámina más interna.

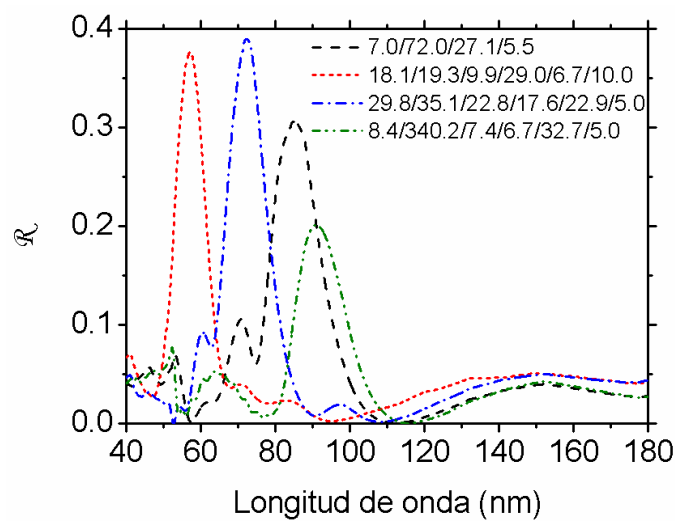
Una vez seleccionados los materiales, vamos a determinar el número de láminas de la multicapa y los espesores óptimos de cada una de ellas. El caso más simple consiste en la multicapa Al/Yb/SiO (empezando por la lámina más profunda). El Al es muy absorbente en longitudes de onda por encima de  $\lambda_p$ , por lo tanto si se añaden más láminas por debajo de la lámina más interna de Al el comportamiento de la multicapa no mejora en las longitudes de onda largas. Sin embargo, en longitudes de onda menores que  $\lambda_p$  donde el Al es más transparente, al añadir láminas de Yb y de Al por debajo de la lámina más interna de Al puede mejorar el comportamiento de la multicapa. Por lo tanto, hemos preparado y caracterizado las multicapas Al/Yb/SiO e Yb/Al/Yb/SiO.



**Figura 5.5.** Esquema de los filtros para el EUV basados en Yb, Al y SiO depositados sobre substratos de vidrio.

Para determinar los espesores óptimos de las diferentes láminas de la multicapa, hemos desarrollado un programa de cálculo que minimiza una función de mérito variando los espesores de las diversas láminas de forma aleatoria, hasta obtener los espesores de las láminas que proporcionan un máximo de reflectancia en la longitud de onda de interés y un buen rechazo fuera de banda. En la literatura no hemos encontrado información acerca del espesor mínimo que debe tener la lámina de SiO para proteger un material muy reactivo como el Yb, así que hemos buscado un compromiso calculando el máximo espesor de la lámina de SiO que permite mantener una eficiencia suficiente de la multicapa. De acuerdo con lo anterior, el espesor de prueba de SiO fue de 9 nm.

En la figura 5.6 se representa la reflectancia calculada en incidencia normal de algunos ejemplos de diseños de multicapas depositadas sobre substratos de vidrio.



**Figura 5.6.** Reflectancia calculada en incidencia normal de multicapas Yb/Al/Yb/SiO (con un pico en 85.8 nm) e Yb/Al/Yb/Al/Yb/SiO (con picos en 56.6, 73.5 y 90.9 nm). En la figura se indican el espesor en nm de cada lámina, comenzando por la más interna.

La curva con un máximo en 85.8 nm corresponde a la multicapa Yb/Al/Yb/SiO, mientras que las curvas con máximos en 56.6, 73.5 y 90.9 nm corresponden a multicapas Yb/Al/Yb/Al/SiO. En la figura se indican los espesores de las láminas, empezando por el de la lámina más interna. Para el cálculo de la reflectancia, se han utilizado las constantes ópticas del Yb<sup>16,17</sup> y del SiO<sup>28</sup> obtenidas por GOLD y las del Al<sup>33,34,35</sup> y disponibles en la literatura. En todos los cálculos hemos hecho la restricción de que el espesor de la lámina de SiO no sea menor que 5 nm. Los cálculos presentados en la figura 5.6 nos sugieren que es posible preparar multicapas basadas en Yb y Al con una reflectancia igual o mayor que la de las multicapas basadas en otros materiales que podemos encontrar en la literatura<sup>10,11,12,13,14</sup>.

### 5.2.2. Preparación de las multicapas

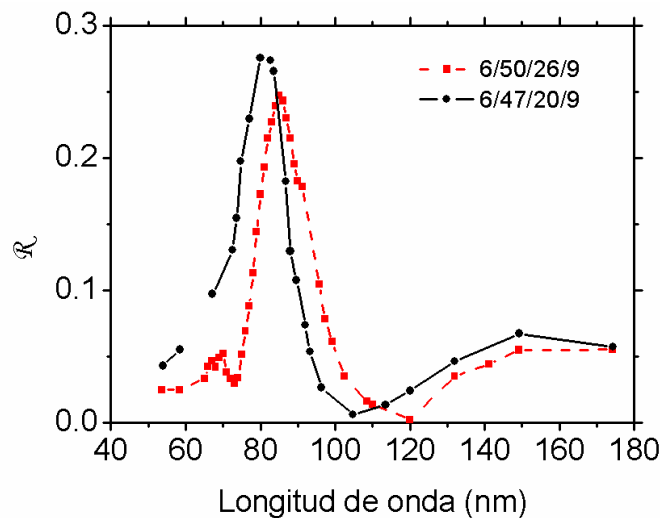
Las láminas de Al, Yb y SiO se depositaron por ETC en la cámara de evaporación del equipo de UHV de GOLD. El Al, de 99.999% de pureza, se evaporó utilizando filamentos de wolframio, con una presión durante la evaporación de  $\sim 8 \times 10^{-6}$  Pa y una velocidad de deposición de 0.2-0.7 nm/s. Para la evaporación del Yb, de 99.9% de pureza y de la casa Sigma-Aldrich, se utilizó una fuente de evaporación en forma de caja de Ta, siendo la presión durante la evaporación de  $\sim 1.7 \times 10^{-5}$  Pa y la velocidad de deposición de 0.07-0.13 nm/s. El SiO se evaporó siguiendo las indicaciones de Hass<sup>36</sup> para la preparación de láminas con la estequiometría adecuada, según las cuales la temperatura de la fuente de evaporación se debe mantener en  $\sim 1520$  K. En su trabajo, Hass concluyó que si la temperatura de la fuente de evaporación es mayor que 1520 K, el SiO puede descomponerse en Si y SiO<sub>2</sub>, obteniéndose láminas de SiO<sub>x</sub>, con  $x < 1$ . De ahí que Hass aconseje que la temperatura de la fuente de evaporación no supere los 1520 K. Para mantener la temperatura de la fuente en  $\sim 1520$  K, primero se calibraron los parámetros eléctricos de funcionamiento mediante el uso de un pirómetro óptico. En la evaporación del SiO, de 99.97% de pureza de la casa Cerac Inc., se utilizó una fuente de evaporación en forma de caja de Mo, siendo la presión durante la evaporación de  $\sim 1.5 \times 10^{-7}$  Pa y la velocidad de deposición de 0.03-0.07 nm/s.

Las láminas se depositaron sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente. Para medir los espesores se utilizó una microbalanza de cuarzo calibrada previamente mediante interferometría de Tolansky. Con el fin de mejorar la presión durante las

evaporaciones, se utilizó nitrógeno líquido en las bombas de sublimación de titanio. Para evitar una posible reacción de los materiales evaporados con los gases residuales de la cámara, intentamos que el tiempo transcurrido entre la deposición de las diferentes láminas fuese el menor posible.

### 5.2.3. Caracterización de las multicapas

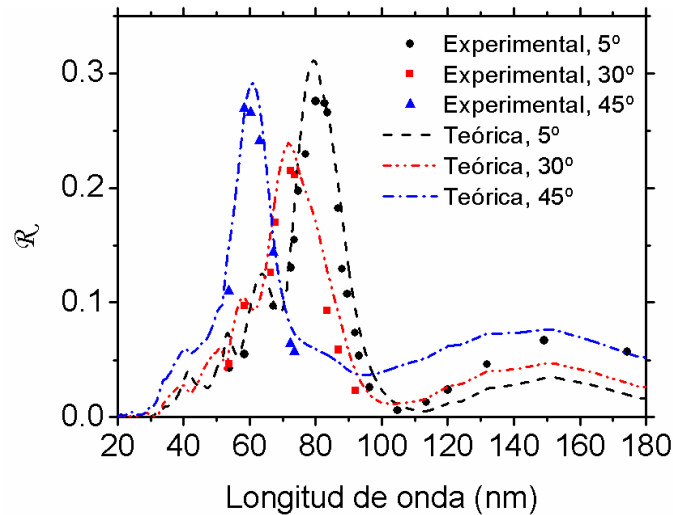
En la figura 5.7 se representa la reflectancia *in situ* en incidencia cuasi-normal de dos multicapas Yb/Al/Yb/SiO. Una de las multicapas está centrada en 85 nm, tiene una reflectancia máxima de 24.7% y una anchura a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de ~16 nm. La reflectancia presenta un mínimo en ~120 nm, y a medida que nos desplazamos hacia longitudes de onda largas aumenta hasta alcanzar un valor próximo al 5%. Hacia longitudes de onda cortas, podemos observar dos picos secundarios centrados en 67 y 70 nm. La otra multicapa está centrada en 80 nm, su reflectancia máxima es de 27.6% y su anchura FWHM ~14.5 nm. Hacia longitudes de onda largas, la reflectancia para por un mínimo en ~104.8 nm y a continuación aumenta hasta alcanzar valores próximos al 6%. En este caso, el muestreo empleado es demasiado grande como para poder resolver los picos secundarios que observamos en la otra multicapa.



**Figura 5.7.** Reflectancia *in situ* en incidencia cuasi-normal (5°) de dos multicapas Yb/Al/Yb/SiO. En la figura se indican los espesores de cada lámina en nm, empezando por el de la lámina más profunda.

La reflectancia de la multicapa centrada en 80 nm se midió en tres ángulos de incidencia y los resultados obtenidos se representan en la figura 5.8, junto con la

reflectancia calculada para esos tres ángulos de incidencia. Como no conocemos con precisión la polarización de la radiación incidente, para  $30^\circ$  y  $45^\circ$  los valores de la reflectancia representados son la media de los valores medidos en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí. De esta forma, la reflectancia obtenida se corresponde con la que mediríamos si la radiación incidente fuese no polarizada. A medida que el ángulo de incidencia se aleja de la normal, el máximo de reflectancia se desplaza hacia longitudes de onda cortas, de forma que su posición varía dentro del intervalo  $\sim 58.4\text{-}80.0$  nm. Esta propiedad del desplazamiento del máximo se podría utilizar para sintonizar la longitud de onda deseada mediante el giro del filtro con respecto a la radiación incidente.

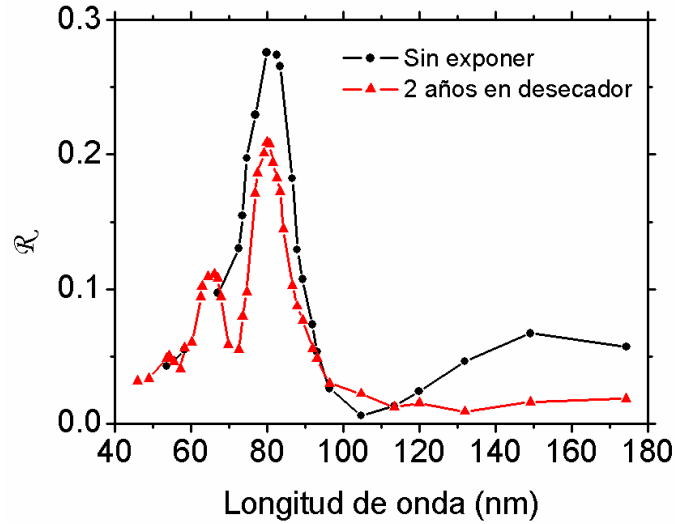


**Figura 5.8.** Reflectancia experimental y reflectancia calculada de la multicapa Yb/Al/Yb/SiO sin exponer a la atmósfera, para tres ángulos de incidencia.

Un aspecto importante es el comportamiento de los filtros al exponerlos a la atmósfera. En la figura 5.9 se compara la reflectancia de la multicapa Yb/Al/Yb/SiO sin exponer a la atmósfera y después de haber pasado 2 años almacenada en un desecador. A pesar de que la reflectancia se ha modificado notablemente, la multicapa sigue presentando unas buenas propiedades de filtrado. La reflectancia máxima pasa de ser del 27.6% al 20.9%, y la anchura FWHM disminuye de  $\sim 14.5$  nm a  $\sim 12.4$  nm. Además se obtiene una disminución fortuita de la reflectancia en las longitudes de onda largas, cuyo origen no conocemos. Para medir la reflectancia de la multicapa expuesta se utilizó un muestreo más fino que para las medidas de la multicapa no expuesta, que permite resolver un pico secundario centrado en  $\sim 66$  nm. La disminución de la

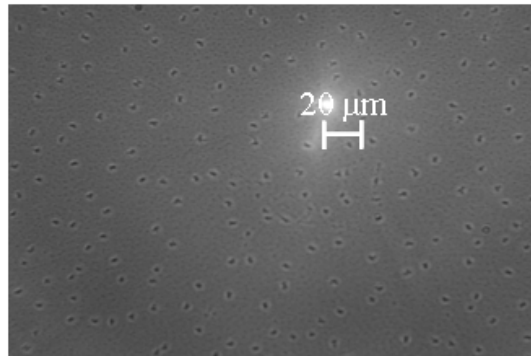


reflectancia puede ser debida tanto a la oxidación o a la contaminación de la lámina protectora de SiO como a la reacción de los materiales en las intercaras.



**Figura 5.9.** Reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Yb/Al/Yb/SiO sin exponer a la atmósfera y después de dos años de almacenamiento en un desecador.

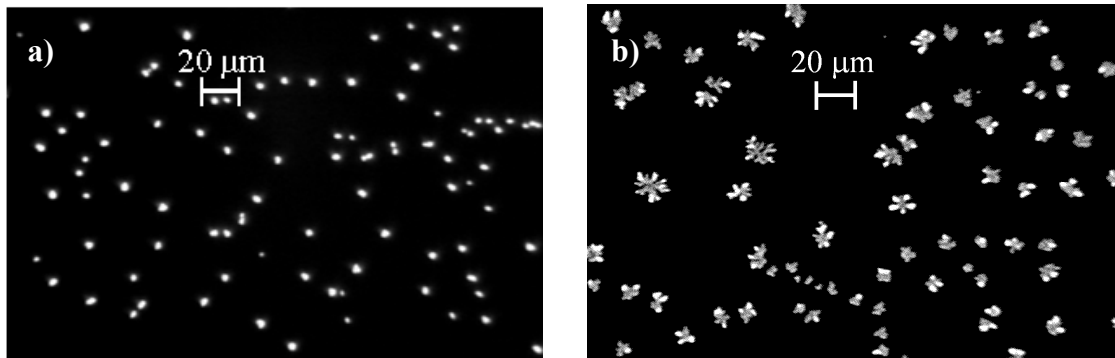
Para determinar el origen de los cambios en la reflectancia, depositamos una lámina de Yb sobre un substrato de vidrio y la observamos en el microscopio inmediatamente después de extraerla del equipo de UHV. En la figura 5.10 podemos observar unas estructuras que se forman en todo el área de la muestra.



**Figura 5.10.** Micrografía con luz transmitida de una lámina de Yb inmediatamente después de extraerla del equipo de UHV.

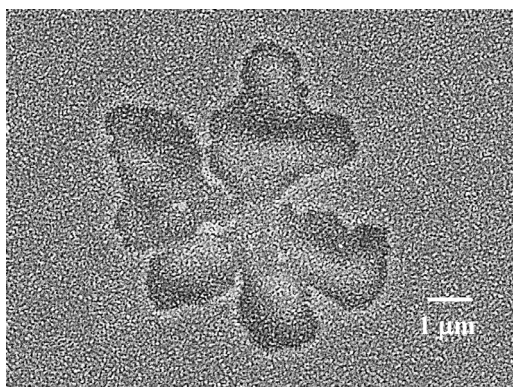
A continuación, depositamos otra lámina de Yb y la protegemos con una lámina de SiO de 9 nm, y la observamos con el microscopio, pudiendo comprobar que no se forman ningún tipo de estructuras. Continuando con este análisis, observamos con el microscopio una multicapa Yb/Al/Yb/SiO inmediatamente después de extraerla del

equipo de UHV (figura 5.11.a)) y después de estar almacenada un año en un desecador (figura 5.11.b)). En este caso se forman unas estructuras dendríticas, diferentes de las que se observan en la figura 5.10, que van creciendo con el paso del tiempo.



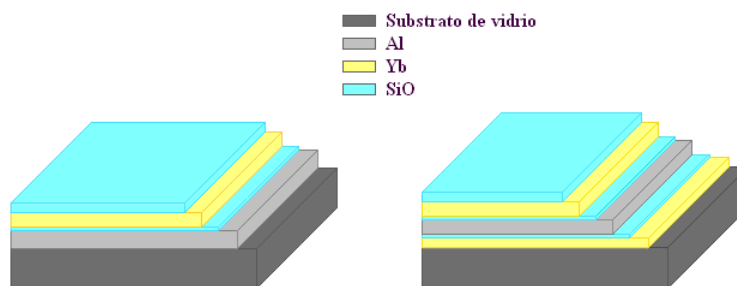
**Figura 5.11.** Micrografía con luz transmitida de una multicapa Yb/Al/Yb/SiO **a)** inmediatamente después de extraerla del equipo de UHV y **b)** después de estar almacenada un año en un desecador.

Para saber más detalles de estas estructuras, realizamos un estudio en el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) del CSIC. En la figura 5.12 se puede observar una fotografía tomada con SEM de una estructura dendrítica que se formó en una multicapa Yb/Al/Yb/SiO que estuvo almacenada dos años en un desecador. Para determinar la composición de estas estructuras, se realizó un microanálisis con rayos X en la dendrita y fuera de ella, de donde obtuvimos que la composición química de los diferentes materiales seguía siendo prácticamente la misma, excepto dentro de la estructura dendrítica donde la cantidad de Al había disminuido notablemente. Por lo tanto, atribuimos las estructuras dendríticas a la reacción entre el Al y el Yb en las intercaras.



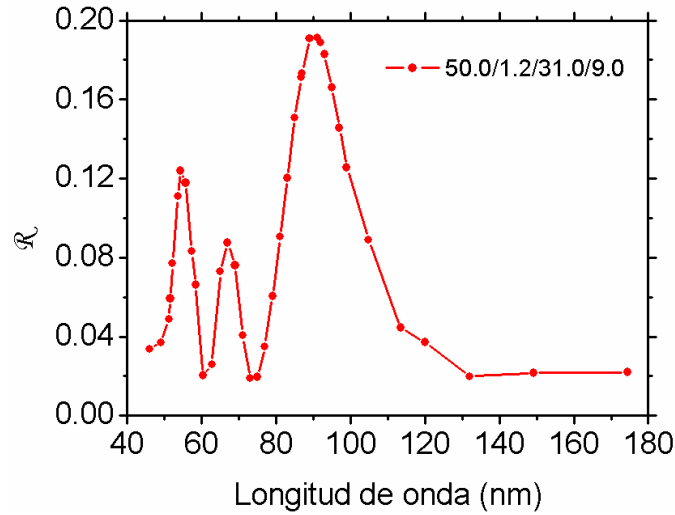
**Figura 5.12.** Fotografía SEM de una estructura dendrítica que se forma en una multicapa Yb/Al/Yb/SiO después de estar almacenada dos años en un desecador.

Con el fin de evitar la formación de estas estructuras, se prepararon las multicapas de la figura 5.13, donde se añadió una lámina separadora de SiO en cada intercara entre el Al y el Yb. Para determinar el espesor mínimo que debe tener la lámina separadora para evitar la formación de las dendritas, depositamos 0.7, 1.0 y 1.2 nm de SiO en diferentes áreas de la misma muestra y la expusimos a la atmósfera. El resultado fue que los espesores de 0.7 y 1.0 nm no eran suficientes para evitar la formación de las estructuras dendríticas, o que sólo la evitaban durante un corto periodo de tiempo después de la deposición. Por el contrario, con el espesor de 1.2 nm no se observó la formación de dendritas, por lo que decidimos que éste era el espesor adecuado para las láminas separadoras de SiO de los filtros.



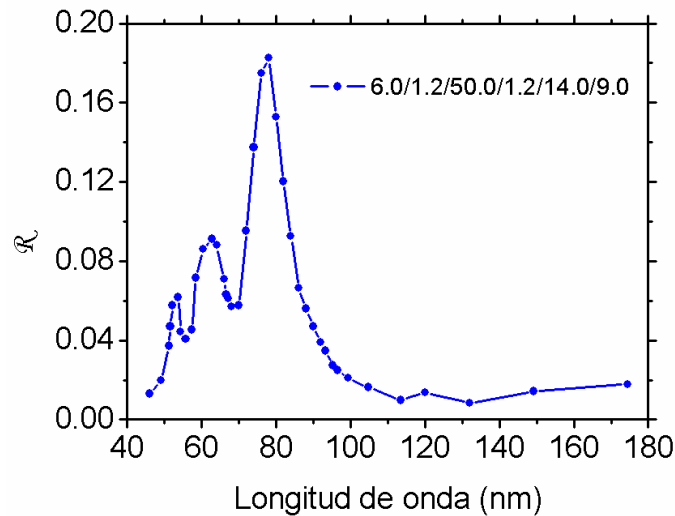
**Figura 5.13.** Esquema de los filtros para el EUV basados en Yb, Al y SiO con láminas separadoras de SiO en las intercargas entre el Yb y el Al.

En la figura 5.14 se representa la reflectancia en incidencia cuasi-normal de una multicapa Al/SiO/Yb/SiO después de pasar 20 meses almacenada en un desecador. En la figura también se indican los espesores de cada una de las láminas. El filtro está centrado en 91 nm, tiene una reflectancia máxima del 19.1% y una anchura FWHM de ~22 nm. Esta multicapa relativamente simple presenta un máximo de reflectancia alto en una longitud de onda notablemente larga. Sin embargo, también presenta dos picos satélite relativamente altos en longitudes de onda cortas. Esta multicapa se midió recién depositada con el anterior monocromador, en que disponíamos de un número inferior de líneas espectrales de medida y no llegamos a observar los dos picos secundarios en longitudes de onda más cortas que el pico principal. Con el nuevo monocromador, estos picos se pudieron observar en la lámina envejecida. La presencia de los picos secundarios se debió al pequeño número de láminas en la multicapa, en particular, a la ausencia de lámina de Yb bajo la lámina de Al. Como ya mencionamos en la sección 5.2.1, al añadir una lámina de Yb por debajo de la lámina de Al, mejora notablemente el rechazo fuera de banda en longitudes de onda cortas.



**Figura 5.14.** Reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Al/SiO/Yb/SiO después de estar almacenada 20 meses en un desecador. En la figura se indican los espesores de cada lámina en nm, empezando por el de la lámina más interna.

En la figura 5.15 se muestra la reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Yb/SiO/Al/SiO/Yb/SiO después de permanecer 20 meses en un desecador.



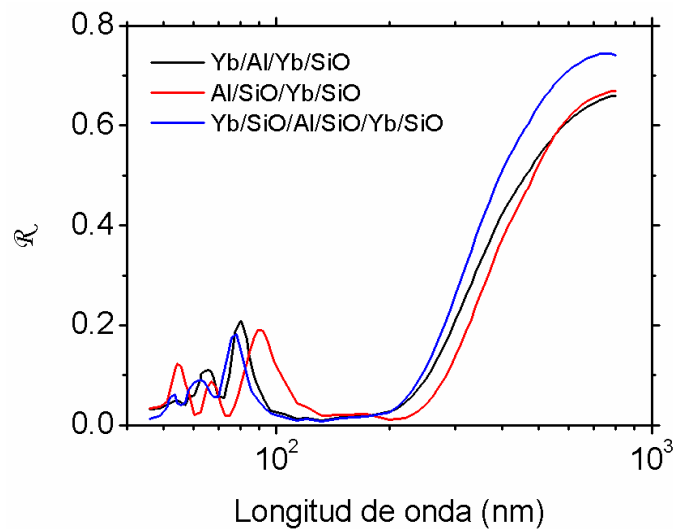
**Figura 5.15.** Reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Yb/SiO/Al/SiO/Yb/SiO después de estar almacenada 20 meses en un desecador. En la figura se indican los espesores de cada lámina en nm, empezando por el de la lámina más interna.

El filtro está centrado en 78 nm, tiene una reflectancia máxima del 18.3% y una anchura FWHM de ~12 nm. Esta multicapa también presenta dos picos satélite, pero considerablemente más pequeños que los que se observaban en la figura 5.13.

Si comparamos las reflectancias *ex situ* representadas en las figuras 5.9, 5.14 y 5.15, podemos concluir que tanto la multicapa sin láminas separadoras de SiO como las multicapas con láminas separadoras presentan un máximo de reflectancia del ~20%.

Después de un periodo de entre 20 y 24 meses, las multicapas con láminas separadoras se volvieron a observar con el microscopio, y se comprobó que no se habían formado estructuras dendríticas.

Para las multicapas de las figuras 5.9, 5.14 y 5.15 también se midió la reflectancia en el ultravioleta cercano (*Near UltraViolet*, NUV), visible e infrarrojo cercano (*Near InfraRed*, NIR), con el espectrómetro del Grupo de investigación en Medidas de Radiación Óptica (GiMRO) del CSIC. Los resultados obtenidos se representan en la figura 5.16. La reflectancia fuera de banda es pequeña por debajo de 200 nm. Para longitudes de onda menores que ~240-280 nm la reflectancia toma valores más pequeños que la mitad del valor del máximo principal del EUV, mientras que en el visible experimenta un incremento espectacular. A pesar de esta alta reflectancia en el visible y NUV, el uso de estos filtros es posible en sistemas ópticos con detectores o cámaras ciegos a las longitudes de onda largas. Un ejemplo son los *microchannel plates* con fotocátodos de materiales como CsI, KBr o KI, cuya longitud de onda de corte está por debajo de 200 nm.



**Figura 5.16.** Reflectancia en función de la longitud de onda en escala logarítmica en el intervalo espectral entre el NIF y el EUV.

Los filtros preparados en esta investigación están centrados en el intervalo espectral entre 78 y 91 nm. Los cálculos teóricos predicen que se pueden preparar filtros con un buen comportamiento centrados al menos hasta ~50 nm, mientras que para los filtros centrados en ~92 nm y en longitudes de onda mayores la predicción es que su eficiencia decrece rápidamente. Comparando los resultados obtenidos con los datos

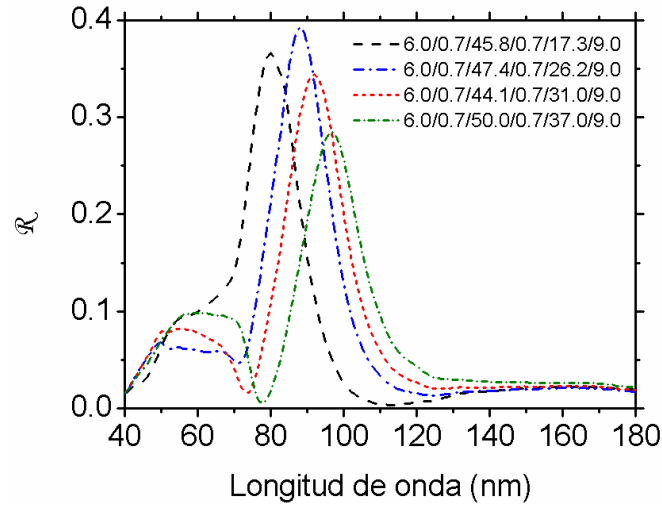
disponibles en la literatura, estas multicapas son las únicas centradas en longitudes de onda por encima de  $\sim 69$  nm, excepto la multicapa  $B_4C/La^{14}$  centrada en 92 nm, cuya reflectancia máxima es algo menor y su ancho de banda mucho menor que la de la multicapa centrada en 91 nm preparada en este trabajo. Desafortunadamente no hay datos de la reflectancia de la multicapa  $B_4C/La$  por encima de 100 nm y por lo tanto no se puede comparar el rechazo fuera de banda.

### 5.3. Multicapas basadas en Eu, Al y SiO

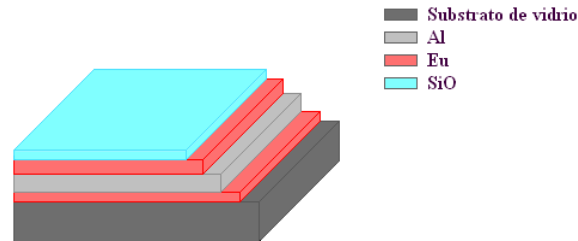
#### 5.3.1. Diseño de las multicapas

Como ya adelantamos en la sección 5.2.1, de la caracterización óptica del Eu concluimos que este material absorbe menos que el Yb en energías por debajo de  $\sim 17$  eV (en longitud de onda, por encima de 72.9 nm). Por ese motivo, se diseñaron y prepararon unas multicapas similares a las descritas en la sección anterior, pero sustituyendo las láminas de Yb por láminas de Eu. Los cálculos teóricos nos dicen que una multicapa Al/Eu/SiO ya presenta unas propiedades de filtrado aceptables. Sin embargo, como comprobamos con los anteriores filtros, al añadir una lámina de Eu por debajo de la lámina más interna de Al mejora el rechazo fuera de banda en las longitudes de onda más cortas. En la figura 5.17 se representa la reflectancia calculada en incidencia cuasi-normal de multicapas Eu/Al/Eu/SiO, donde hemos considerado fijo el espesor de la lámina de Eu más interna y el de la lámina protectora de SiO. Para el cálculo de la reflectancia, se han utilizado las constantes ópticas del  $Eu^{20}$  obtenidas en esta tesis doctoral, las del  $SiO^{28}$  obtenidas en un trabajo previo de GOLD y las del  $Al^{33,34,35}$  disponibles en la literatura. Estos cálculos nos sugieren que se pueden preparar multicapas de este tipo con unas buenas propiedades de filtrado y centradas en una banda del intervalo espectral de interés. Además, al variar el espesor de la lámina más externa de Eu, el máximo de reflectancia se desplaza, por lo que estos filtros son sintonizables en un determinado intervalo espectral.

Por lo tanto, vamos a preparar multicapas Eu/Al/Eu/SiO como la que se muestra en la figura 5.18. Para calcular el espesor óptimo de cada lámina de la multicapa se utiliza el programa de cálculo mencionado en la sección 5.2.1.



**Figura 5.17.** Reflectancia calculada en incidencia cuasi-normal ( $5^\circ$ ) de multicapas Eu/Al/Eu/SiO. En la figura se indican el espesor de cada lámina en nm, comenzando por el de la más interna.



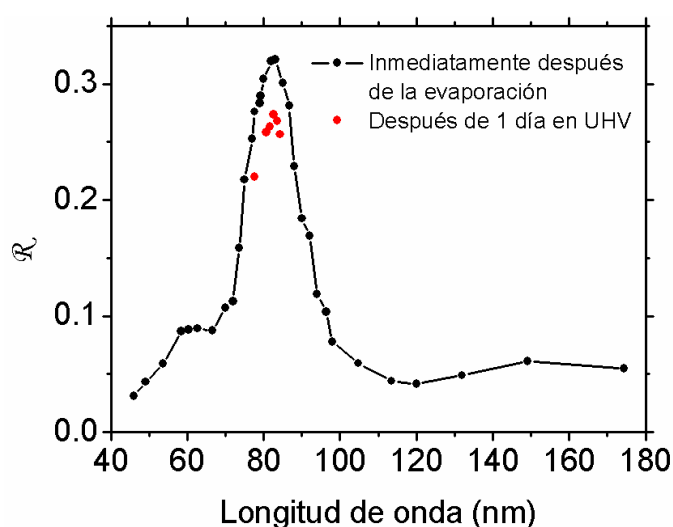
**Figura 5.18.** Esquema de los filtros para el EUV basados en Eu, Al y SiO depositados sobre sustratos de vidrio.

### 5.3.2. Preparación de las multicapas

Las láminas de Al, Eu y SiO se depositaron por ETC sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente en el equipo de UHV de GOLD. El Al y el SiO se evaporaron según lo descrito en la sección 5.2.2. Para la evaporación del Eu, de 99.99% de pureza y de la casa LTS Chemical Inc., se utilizó una fuente de evaporación en forma de caja de Ta, siendo la presión durante la evaporación de  $\sim 2.3 \times 10^{-5}$  Pa y la velocidad de deposición de 0.06-0.14 nm/s. Para medir los espesores durante de evaporación se utilizó una microbalanza de cuarzo calibrada previamente mediante interferometría de Tolansky. Al igual que para los filtros con Yb, se utilizó nitrógeno líquido en las bombas de sublimación de titanio para mejorar la presión durante las evaporaciones, y se intentó que el tiempo transcurrido entre la deposición de las diferentes láminas fuese el menor posible para evitar una posible reacción de los materiales evaporados con los gases residuales de la cámara.

### 5.3.3. Caracterización de las multicapas

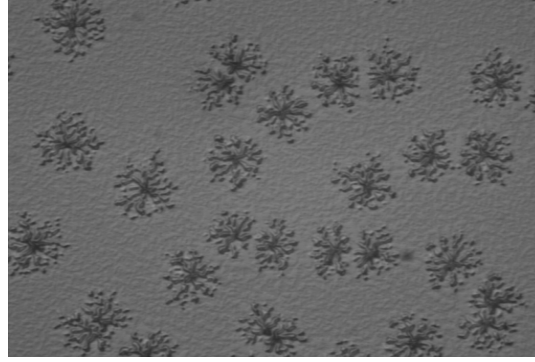
En la figura 5.19 se representa la reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Eu/Al/Eu/SiO, inmediatamente después de la evaporación y después de haber pasado un día en UHV. Inmediatamente después de la evaporación, el filtro estaba centrado en  $\sim 83$  nm, su reflectancia máxima era del 32.1% y su anchura FWHM de  $\sim 18.8$  nm. Hacia longitudes de onda largas, la reflectancia presentaba un mínimo en 120 nm y a continuación aumentaba hasta alcanzar valores próximos al 5%. Después de pasar un día en el reflectómetro en UHV, la reflectancia máxima disminuyó a 27.4%.



**Figura 5.19.** Reflectancia *in situ* en incidencia cuasi-normal de la multicapa Eu/Al/Eu/SiO inmediatamente después de la evaporación y después de 1 día en UHV. Los espesores en nm de las diferentes láminas, comenzando por el de la más interna, son 6.0/50.5/23.0/9.0.

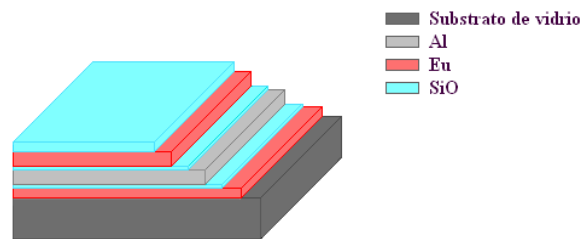
Para saber el origen de esta disminución de la reflectancia, se extrajo la muestra del equipo de UHV y se observó al microscopio, pudiendo comprobar que se habían formado por toda la multicapa las estructuras dendríticas de la figura 5.20. Atribuimos estas estructuras a la reacción entre el Eu y el Al. Para evitar su formación, se prepararon multicapas, con una lámina barrera de SiO en cada intercara entre el Eu y el Al, tal como se indica en la figura 5.21. Para determinar el espesor mínimo que debe tener la lámina separadora para evitar la formación de las dendritas, depositamos 0.7, 1.0 y 1.2 nm de SiO en diferentes áreas de la misma muestra y la expusimos a la atmósfera. El resultado fue que una lámina de SiO de 0.7 nm de espesor era suficiente





**Figura 5.20.** Micrografía con luz transmitida de una multicapa Eu/Al/Eu/SiO inmediatamente después de extraerla del equipo de UHV.

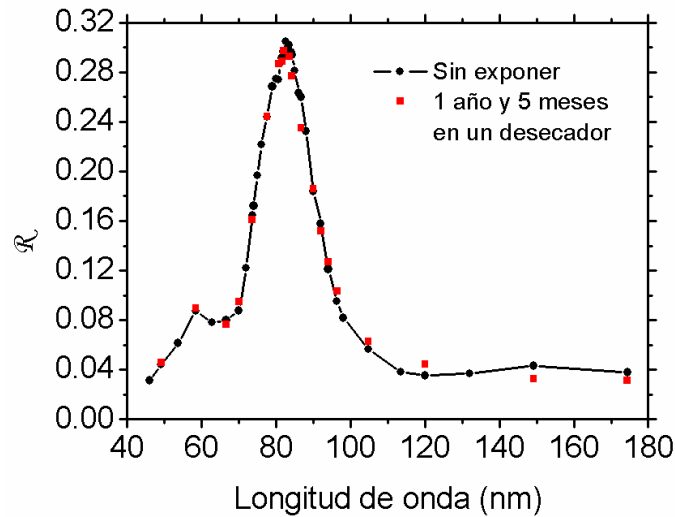
para evitar la formación de dendritas.



**Figura 5.21.** Esquema de los filtros para el EUV basados en Eu, Al y SiO con láminas separadoras de SiO en las intercaras entre el Eu y el Al.

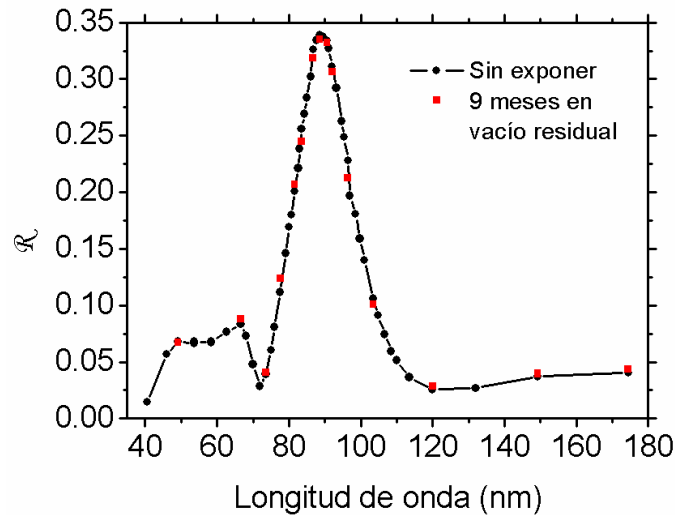
En la figura 5.22 se representa la reflectancia de la multicapa Eu/SiO/Al/SiO/Eu/SiO sin exponer a la atmósfera y después de estar almacenada 1 año y 5 meses en un desecador. Podemos observar que en ambos casos la reflectancia es prácticamente la misma. El filtro está centrado en  $\sim 83$  nm, la reflectancia máxima es del 30.5% y la anchura FWHM  $\sim 19.3$  nm. En longitudes de onda cortas, se puede observar un pico satélite cuya reflectancia máxima es del 8.7%. Hacia longitudes de onda largas, la reflectancia presenta un mínimo en  $\sim 120$  nm y a continuación aumenta hasta alcanzar valores próximos al 4%.

En la figura 5.23 se representa la reflectancia de otra multicapa Eu/SiO/Al/SiO/Eu/SiO sin exponer y después de pasar 9 meses en vacío residual. La reflectancia de la muestra prácticamente no ha variado a lo largo de ese tiempo. En este caso, el filtro está centrado en  $\sim 88.6$  nm, la reflectancia máxima es del 33.8% y la



**Figura 5.22.** Reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Eu/SiO/Al/SiO/Eu/SiO sin exponer a la atmósfera y después de estar almacenada 1 año y 5 meses en un desecador. Los espesores en nm de las diferentes láminas, comenzando por el de la más interna, son 6.0/0.7/50.0/0.7/23.0/9.0.

anchura FWHM  $\sim 19.3$  nm. El pico satélite que se observa en las longitudes de onda cortas tiene una reflectancia máxima del 8.3%. Hacia longitudes de onda largas, la reflectancia es mínima en  $\sim 120$  nm y a continuación aumenta hasta alcanzar valores próximos al 4%.



**Figura 5.23.** Reflectancia en incidencia cuasi-normal de la multicapa Eu/SiO/Al/SiO/Eu/SiO sin exponer a la atmósfera y después de estar 9 meses en vacío residual. Los espesores en nm de las diferentes láminas, comenzando por el de la más interna, son 6.0/0.7/45.0/0.7/31.0/9.0.

Los filtros preparados en esta investigación están centrados en 83 y  $\sim 88.6$  nm, pero los cálculos teóricos predicen que se pueden preparar multicapas con buenas propiedades de filtrado en un intervalo espectral amplio. Tanto para el filtro sin láminas

separadoras de SiO como para los filtros con ellas, la reflectancia máxima es de ~30%. Después de pasar un cierto periodo en un desecador y en vacío residual, las multicapas con láminas separadoras de SiO se volvieron a observar con el microscopio, y se comprobó que en algunas de ellas habían crecido las estructuras dendríticas. Esto puede ser debido a que el espesor de 0.7 nm de la lámina separadora de SiO es demasiado crítico, y en algunos casos no evita la formación de estructuras. Para asegurar que no se formen estructuras dendríticas, sugerimos que quizás sea mejor opción utilizar una lámina de SiO de 1.0-1.2 nm.

## Referencias

- <sup>1</sup> G. R. Carruthers, "Narrow-band filter for the Lyman- $\beta$  wavelength region", *Appl. Opt.* **10**, 1461-1463 (1971).
- <sup>2</sup> M. Zukic, D. G. Torr, "Multiple reflectors as narrowband and broadband vacuum ultraviolet filters", *Appl. Opt.* **31**, pp. 1588-1596 (1992).
- <sup>3</sup> M. Zukic, D. G. Torr, J. Kim, J. F. Spann, M. R. Torr, "Filters for the International Solar Terrestrial Physics Mission far-ultraviolet imager", *Opt. Eng.* **32**, 3069-3074 (1993).
- <sup>4</sup> A. Gatto, R. Thielsch, J. Heber, N. Kaiser, D. Ristau, S. Günster, J. Kohlhaas, M. Marsi, M. Trovò, R. Walker, D. Garzella, M. E. Couprie, P. Torchio, M. Alvisi, and C. Amra, "High-performance deep-ultraviolet optics for free-electron lasers", *Appl. Opt.* **41**, 3236-3241 (2002).
- <sup>5</sup> Y. U. Uspenskii, V. E. Levashov, A. V. Vinogradov, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, V. Y. Fedotov, "High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35-50 nm", *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998).
- <sup>6</sup> S. A. Yulin, F. Schaefer, T. Feigl and N. Kaiser, "Enhanced reflectivity and stability of Sc/Si multilayers", in *Advances in Mirror Technology for X-Ray, EUV Lithography, Laser, and Other Applications*, A. M. Khounsary, U. Dinger, K. Ota, eds., *Proc. SPIE* **5193**, 155-163 (2004).
- <sup>7</sup> J. Gautier, F. Delmotte, F. Bridou, M. F. Ravet, F. Varniere, M. Roullay, A. Jerome, I. Vickridge, "Characterization and optimization of magnetron sputtered Sc/Si multilayers for extreme ultraviolet optics", *Appl. Phys. A* **88**, 719-725 (2007).
- <sup>8</sup> H. Takenaka, S. Ichimaru, T. Ohchi, and E. M. Gullikson, "Soft-X-ray reflectivity and heat resistance of SiC/Mg multilayer", *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **144-147**, 1047-1049 (2005).
- <sup>9</sup> D. S. Martinez-Galarce, P. Boerner, R. Soufli, B. De Pontieu, N. Katz, A. Title, E. M. Gullikson, J. C. Robinson, and S. L. Baker, "The high-resolution lightweight telescope for the EUV (HiLiTE)", *Proc. SPIE* **7011**, 70113K (2008).
- <sup>10</sup> D. L. Windt, J. F. Seely, B. Kjornrattanawanich, Yu. A. Uspenskii, "Terbium-based extreme ultraviolet multilayers", *Opt. Lett.* **30**, 3186-3188 (2005).
- <sup>11</sup> B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, J. F. Seely, Y. A. Uspenskii, "SiC/Tb and Si/Tb multilayer coatings for extreme ultraviolet solar imaging", *Appl. Opt.* **45**, 1765-1772, (2006).
- <sup>12</sup> B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, Yu. A. Uspenskii, J. F. Seely, "Optical constants determination of neodymium and gadolinium in the 3 nm to 100 nm wavelength range", in *Advances in X-Ray/EUV Optics, Components, and Applications*, Ali M. Khounsary, Christian Morawe, Eds., *Proc SPIE* **6317**, 63170U, 2006.
- <sup>13</sup> B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, J. F. Seely, "Normal incidence silicon-gadolinium multilayers for imaging at 63 nm wavelength", *Opt. Lett.* **33**, 965-967 (2008).
- <sup>14</sup> J. F. Seely, Yu. A. Uspenskii, B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, "Coated photodiode technique for the determination of the optical constants of reactive elements: La and Tb", *Proc SPIE* **6317**, 63170T, 2006.
- <sup>15</sup> Yu. Uspenski, J. Seely, N. Popov, I. Artioukov, A. Vinogradov, D. Windt, B. Kjornrattanawanich, "Extreme UV optical constants of rare-earth metals free from effects of air contamination", *Proc. SPIE* **5919**, 213-220 (2005).
- <sup>16</sup> J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, José Calvo-Angós, "Optical properties of Yb films in the far and the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **42**, 4566-4572 (2003).
- <sup>17</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Yb films in the 23-1,700-eV range", *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 3691-3699 (2007).
- <sup>18</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Ce films in the 6-1,200-eV range", *J. Appl. Phys.* **103**, 073501-1 to -7 (2008).
- <sup>19</sup> M. Fernández-Perea M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Pr films in the 4-1,600-eV range", *J. Appl. Phys.* **103**, 113515-1 a -7 (2008).
- <sup>20</sup> M. Fernández-Perea M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone "Determination of the transmittance and extinction coefficient of Eu films in the 8.3-1,400-eV range", *J. Appl. Phys.* **104**, 123527-1 a -7 (2008).
- <sup>21</sup> M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, "Transmittance and optical constants of Tm films in the 2.75-1,600 eV spectral range", *J. Appl. Phys.* **105**, 103110-1 a -7 (2009).

- <sup>22</sup> B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, J. A. Bellotti, J. F. Seely, "Measurement of dysprosium optical constants in the 2–830 eV spectral range using a transmittance method, and compilation of the revised optical constants of lanthanum, terbium, neodymium, and gadolinium", *Appl. Opt.* **48**, 3084-3093 (2009).
- <sup>23</sup> S. García-Cortés, L. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, F. Frassetto, A. Marco Malvezzi, A. Giglia, N. Mahne y S. Nannarone, "Transmittance and optical constants of Lu films in the 3–1800 eV spectral range", *J. Appl. Phys.* **108**, 063514-1 a 063514-1 (2010).
- <sup>24</sup> A. L. Aquila, F. Salmassi, E. M. Gullikson, F. Eriksson, J. Birch, "Measurements of the optical constants of scandium in the 50-1300 eV range", *Proc. of SPIE* **5538**, 64-71 (2004).
- <sup>25</sup> Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, N. L. Popov, A. V. Vinogradov, Y. P. Pershin, and V. V. Kondratenko, "Efficient method for the determination of extreme-ultraviolet optical constants in reactive materials: application to scandium and titanium", *J. Opt. Soc. Am. A* **21**, 298-305 (2004).
- <sup>26</sup> J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, A. M. Malvezzi, L. Poletto, S. Covini, "Optical properties of Sc films in the far and the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **43**, 3271-3278 (2004).
- <sup>27</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, "Determination of optical constants of scandium films in the 20-1000 eV range", *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 2880-2887 (2006).
- <sup>28</sup> M. Fernández-Perea, M. Vidal-Dasilva, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, E. Gullikson, A. Aquila, R. Soufli, "Optical constants of evaporation-deposited silicon monoxide films in the 7.1 – 800 eV photon energy range", *J. Appl. Phys.* **105**, 113505 (2009).
- <sup>29</sup> F. Bridou, M. Cuniot-Ponsard, J.-M. Desvignes, M. Richter, U. Kroth, A. Gottwald, "Experimental determination of optical constants of MgF<sub>2</sub> and AlF<sub>3</sub> thin films in the vacuum ultra-violet wavelength region (60–124 nm), and its application to optical designs", *Opt. Commun.* **283**, 1351-1358 (2010).
- <sup>30</sup> M. Fernández-Perea, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, "In situ reflectance and optical constants of ion-beam-sputtered SiC films in the 58.4 to 149.2 nm region", *Appl. Opt.* **48**, 4698-4702 (2009).
- <sup>31</sup> E. D. Palik, W. R. Hunter, "*Handbook of optical constants of solids I*", Academic Press, 1998.
- <sup>32</sup> Juan I. Larruquert, Ritva A.M. Keski-Kuha, "Reflectance measurements and optical constants in the extreme ultraviolet of thin films of ion-beam-deposited carbon", *Opt. Commun.* **183**, 437-443 (2000).
- <sup>33</sup> D. Y. Smith, E. Shiles, Mitio Inokuti, "The Optical Properties of Metallic Aluminum," en *Handbook of optical constants of solids*, E.D. Palik, ed. (Academic, Orlando, Fla., 1985).
- <sup>34</sup> J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Far UV reflectance measurements and optical constants of unoxidized Al films", *Appl. Opt.* **34**, 4892-4899 (1995).
- <sup>35</sup> J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Optical constants of aluminum films in the extreme ultraviolet interval of 82-77 nm", *Appl. Opt.* **35**, 5692-5697 (1996).
- <sup>36</sup> G. Hass, "Preparation, Structure, and Applications of Thin Films of Silicon Monoxide and Titanium Dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **33**, 353-360 (1950).



## Capítulo 6

### Conclusiones y líneas de investigación futuras

Los objetivos principales de esta investigación han sido la caracterización óptica de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV y el diseño, preparación y caracterización de filtros de reflexión de banda estrecha para el EUV. En este capítulo se recogen los principales resultados obtenidos para cada uno de los objetivos de este trabajo y se proponen algunas líneas de investigación futuras.

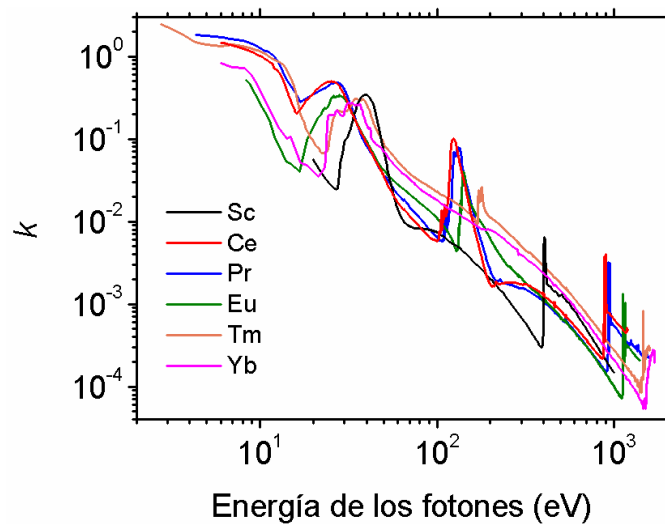
#### 6.1. Caracterización óptica de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV

Con el fin de desarrollar nuevas tecnologías en el FUV/EUV es necesario tener un buen conocimiento de las constantes ópticas  $n$  y  $k$  de los materiales con aplicaciones en este intervalo espectral. Hasta el momento, muchos de estos materiales no habían sido caracterizados en los rangos espectrales mencionados y en algunos casos las condiciones de preparación y caracterización no eran las apropiadas. Durante esta investigación hemos obtenido las constantes ópticas de diferentes materiales a partir de medidas de transmitancia. De ellas se obtuvo directamente el coeficiente de extinción, y a partir de este parámetro, una vez extrapolado en todo el espectro electromagnético, se obtuvo el índice de refracción mediante el análisis de Kramers-Krönig.

##### 6.1.1. Praseodimio, Europio y Tulio

El interés por estos materiales se enmarca dentro de la línea de investigación del grupo GOLD sobre la caracterización de materiales lantánidos. Los lantánidos tienen un mínimo de absorción en torno a  $\sim 20$  eV (por debajo del borde  $O_{2,3}$ ), donde la gran

mayoría de los materiales de la naturaleza son muy absorbentes, lo que los convierte en candidatos para formar parte de recubrimientos ópticos en el EUV. Por este motivo, hemos obtenido las constantes ópticas del Pr en el intervalo comprendido entre 4 y 1600 eV, del Eu entre 8.3 y 1400 eV y del Tm entre 2.75 y 1600 eV. En la mayor parte de estos intervalos las constantes ópticas de estos materiales no se conocían previamente. En la figura 6.1 se representa una recopilación del coeficiente de extinción  $k$  de los lantánidos caracterizados dentro del trabajo de esta tesis doctoral junto con otros lantánidos y materiales con propiedades similares como el Sc que habían sido obtenidos anteriormente por GOLD. El estudio sobre el Yb, Ce y Sc se presentó en la tesis doctoral de M. Fernández-Perea<sup>1</sup>. En todos estos materiales se observa un mínimo de  $k$  entre  $\sim 16$ -27 eV, que se corresponde con energías algo inferiores a los bordes  $O_{2,3}$  de los lantánidos y al borde  $M_{2,3}$  del Sc. De entre estos materiales cabe destacar el Sc, Yb y Eu por presentar valores de  $k$  inferiores, lo que los convierte en materiales adecuados para formar parte de filtros y multicapas en esta región espectral. Asimismo, se observa el aumento de la energía del borde  $N_{4,5}$  con el número atómico, así como una disminución de la altura del máximo. Finalmente, se observa a su vez el crecimiento de la energía del borde  $M_{4,5}$  con el número atómico.



**Figura 6.1.** Coeficiente de extinción  $k$  del  $\text{Pr}^2$ ,  $\text{Eu}^3$ ,  $\text{Tm}^4$ ,  $\text{Yb}^{5,6}$ ,  $\text{Ce}^7$  y  $\text{Sc}^8$  obtenido por GOLD.

### 6.1.2. Magnesio

El Mg presenta un intervalo espectral de baja absorción por debajo del borde  $L_3$  (en 49.5 eV), lo que también lo convierte en un material adecuado para filtros y



multicapas en el EUV. En este trabajo hemos obtenido las constantes ópticas del Mg en el intervalo entre 25 y 1300 eV. Además de aportar nuevos datos de constantes ópticas, el conjunto de datos obtenido es más preciso que los que se habían obtenidos en trabajos anteriores.

### 6.1.3. Boro

El B tiene una de las reflectancia más alta en el EUV, lo que lo convierte en un candidato prometedor para recubrimientos reflectantes en este intervalo espectral. Por ese motivo se midió la reflectancia de láminas de boro depositadas por EBE *in situ* y después de ciertos periodos de exposición a la atmósfera. La reflectancia en el EUV de las láminas de B depositadas por EBE sin exponer a la atmósfera es tan alta como la reflectancia de láminas de SiC y B<sub>4</sub>C depositadas por IBS. Por lo tanto, las láminas de B pueden presentar una ventaja frente a las de SiC o B<sub>4</sub>C cuando el método de deposición disponible sea el de evaporación frente a *sputtering*. Después de que las muestras estuviesen varios meses almacenadas en un desecador, comprobamos que la reflectancia sufre cierta degradación. La degradación de la reflectancia no es igual para las distintas muestras estudiadas, y para poder conocer el origen de estas diferencias en el envejecimiento es necesaria una investigación específica sobre esta cuestión. En particular, será conveniente determinar si la degradación de la reflectancia de láminas de B es similar o superior a la que sufren las láminas que se emplean de SiC y B<sub>4</sub>C depositadas por *sputtering*.

La caracterización de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV constituye un paso previo necesario para la realización del otro objetivo de esta tesis: el desarrollo de nuevos recubrimientos ópticos en el EUV.

## 6.2. Filtros de banda estrecha para el EUV

Uno de los objetivos principales de GOLD es proporcionar a la comunidad científica recubrimientos ópticos en el FUV/EUV, con aplicaciones en campos como la litografía en el ultravioleta, radiación sincrotrón, diagnóstico de plasmas y observaciones para astrofísica o para la física solar. En este trabajo nos hemos centrado en el diseño, preparación y caracterización de unas nuevas multicapas de reflexión de banda estrecha centradas en el EUV, en longitudes de onda donde hasta el momento no

se habían desarrollado. Del trabajo previo de caracterización de materiales con aplicaciones en el FUV/EUV obtuvimos que los materiales con menor absorción entre ~50 y 115 nm son el Yb y el Eu, junto con el Sc. Una vez elegido el lantánido, la selección del segundo material de la multicapa se basa en que sea un material con una absorción lo menor posible y que la diferencia con el índice de refracción del Yb o del Eu sea lo mayor posible. Un material que cumple estos requisitos es el Al. Dado que todos los materiales anteriores reaccionan al entrar en contacto con los gases de la atmósfera, para proteger las multicapas se utilizaron láminas de SiO de 9 nm de espesor. Por lo tanto, las multicapas diseñadas se basan en Yb, Al, SiO y Eu, Al, SiO.

### **6.2.1. Filtros basados en Yb, Al y SiO**

Se prepararon filtros centrados en el intervalo 80-85 nm y con una reflectancia máxima del ~25-28%. Al variar el ángulo de incidencia de la luz, se observó que el máximo de reflectancia se desplaza hacia longitudes de onda más cortas, lo que sugiere que este tipo de filtros son sintonizables.

Después de pasar dos años almacenada en un desecador, la reflectancia máxima de una multicapa Yb/Al/Yb/SiO disminuyó hasta el ~20%, aunque sigue presentando unas propiedades de filtrado interesantes. Al observarla con el microscopio se comprobó que se habían formado unas estructuras dendríticas debido a la reacción entre el Al y el Yb en las intercaras. Para evitar la formación de estas estructuras se prepararon multicapas con una lámina separadora de SiO en las intercaras entre el Al y el Yb, que están centradas entre 78-91 nm y presentan una reflectancia máxima después de un cierto periodo de almacenamiento en un desecador del ~20%.

Los cálculos teóricos predicen un buen comportamiento de estas multicapas por encima de ~50 nm, aunque para longitudes de onda mayores que ~92 nm la eficiencia decrece rápidamente.

### **6.2.2. Filtros basados en Eu, Al y SiO**

Se prepararon multicapas con una lámina separadora de 0.7 nm de SiO en cada intercara entre el Al y el Eu, para evitar la formación de estructuras dendríticas. Estas multicapas están centradas en el intervalo ~83-88.6 nm y tienen una reflectancia máxima superior al 30%. Después de pasar cierto periodo de tiempo en un desecador o en vacío residual, la reflectancia del filtro prácticamente no varió.

Además, los cálculos teóricos predicen un buen comportamiento de estos filtros en un amplio intervalo espectral.

Tanto los filtros basados en Yb, Al y SiO como los filtros basados en Eu, Al y SiO son los primeros filtros preparados en ese intervalo espectral.

### 6.3. Futuras líneas de investigación

Además de los materiales caracterizados en este trabajo existe una variedad de materiales cuya caracterización óptica resulta interesante. De hecho GOLD continúa con la búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones en el FUV/EUV. Siguiendo esta línea de investigación se han caracterizado recientemente otros lantánidos como el Er, Ho y Lu, así como otros materiales con propiedades interesantes como el Ca y el Sr. Otro material prometedor es el Ba, pero presenta la dificultad de ser un material de mayor toxicidad que aquellos con los que hemos venido trabajando. Todavía quedan materiales entre los elementos de la tabla periódica con propiedades ópticas prometedoras que no han sido caracterizados por completo en el FUV/EUV y SXR y uno de los objetivos de GOLD es continuar con esta investigación. Entre estos materiales podrían estar, por ejemplo, el Y, In, Sn y Zr. Además la gran mayoría de compuestos binarios, así como cerca de la totalidad de compuestos de tres o más elementos, no han sido caracterizados en absoluto en la región espectral de nuestro interés. Entre los compuestos cuyas propiedades ópticas en el FUV/EUV pudieran ser interesantes se encuentran, por ejemplo, fluoruros, óxidos, sulfuros, nitruros y carburos de muchos metales.

Para poder utilizar los nuevos filtros de reflexión de banda estrecha presentados en esta tesis en el campo de la instrumentación espacial, es necesario realizar otros estudios previos para ver su compatibilidad con el entorno espacial, como el comportamiento de las muestras con la temperatura, la humedad y la radiación de alta energía, así como la adherencia de las láminas, la rugosidad de las superficies y el esparsamiento (más conocido por su término anglosajón *scattering*) de la luz.

Otra posible futura línea de investigación es el diseño de este tipo de filtros sustituyendo el Yb o el Eu por otros materiales con propiedades interesantes en el EUV como pudieran ser el Sr o el Ca, si del análisis de los datos ya recogidos se obtuviese

una absorción más baja que la del Yb o la del Eu. Con materiales menos absorbentes se obtendrían multicapas con una mayor reflectancia máxima y quizá con mayor rechazo fuera de banda. Además, sería deseable obtener una pequeña extensión del intervalo en que se pueden diseñar los máximos de las multicapas hacia longitudes de onda más largas, tales como alcanzar los bordes de absorción del LiF (~105 nm) o del MgF<sub>2</sub> (~115 nm). De esta manera se eliminaría completamente el intervalo del espectro en el cual no había sido posible el desarrollo de multicapas de banda estrecha.

Otra posible línea de futuro es el diseño de multicapas que combinen Yb o Eu con otros materiales para obtener recubrimientos de banda ancha con una reflectancia lo más alta posible en el intervalo espectral entre ~50 y 120 nm.

## Referencias

- <sup>1</sup> Mónica Fernández Perea, “Búsqueda y Caracterización de nuevos materiales y su aplicación en recubrimientos ópticos para el ultravioleta lejano y extremo”, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (2008).
- <sup>2</sup> M. Fernández-Perea M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone “Determination of the transmittance and extinction coefficient of Pr films in the 4-1,600-eV range”, *J. Appl. Phys.* **103**, 113515-1 a -7 (2008).
- <sup>3</sup> M. Fernández-Perea M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone “Determination of the transmittance and extinction coefficient of Eu films in the 8.3-1,400-eV range”, *J. Appl. Phys.* **104**, 123527-1 a -7 (2008).
- <sup>4</sup> M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone “Transmittance and optical constants of Tm films in the 2.75-1,600 eV spectral range”, *J. Appl. Phys.* **105**, 103110-1 a -7 (2009).
- <sup>5</sup> J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, José Calvo-Angós, “Optical properties of Yb films in the far and the extreme ultraviolet”, *Appl. Opt.* **42**, 4566-4572 (2003).
- <sup>6</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone “Determination of the transmittance and extinction coefficient of Yb films in the 23-1,700-eV range”, *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 3691-3699 (2007).
- <sup>7</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone “Determination of the transmittance and extinction coefficient of Ce films in the 6-1,200-eV range”, *J. Appl. Phys.* **103**, 113515-1 a -7 (2008).
- <sup>8</sup> M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, “Determination of optical constants of scandium films in the 20-1000 eV range”, *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 2880-2887 (2006).





